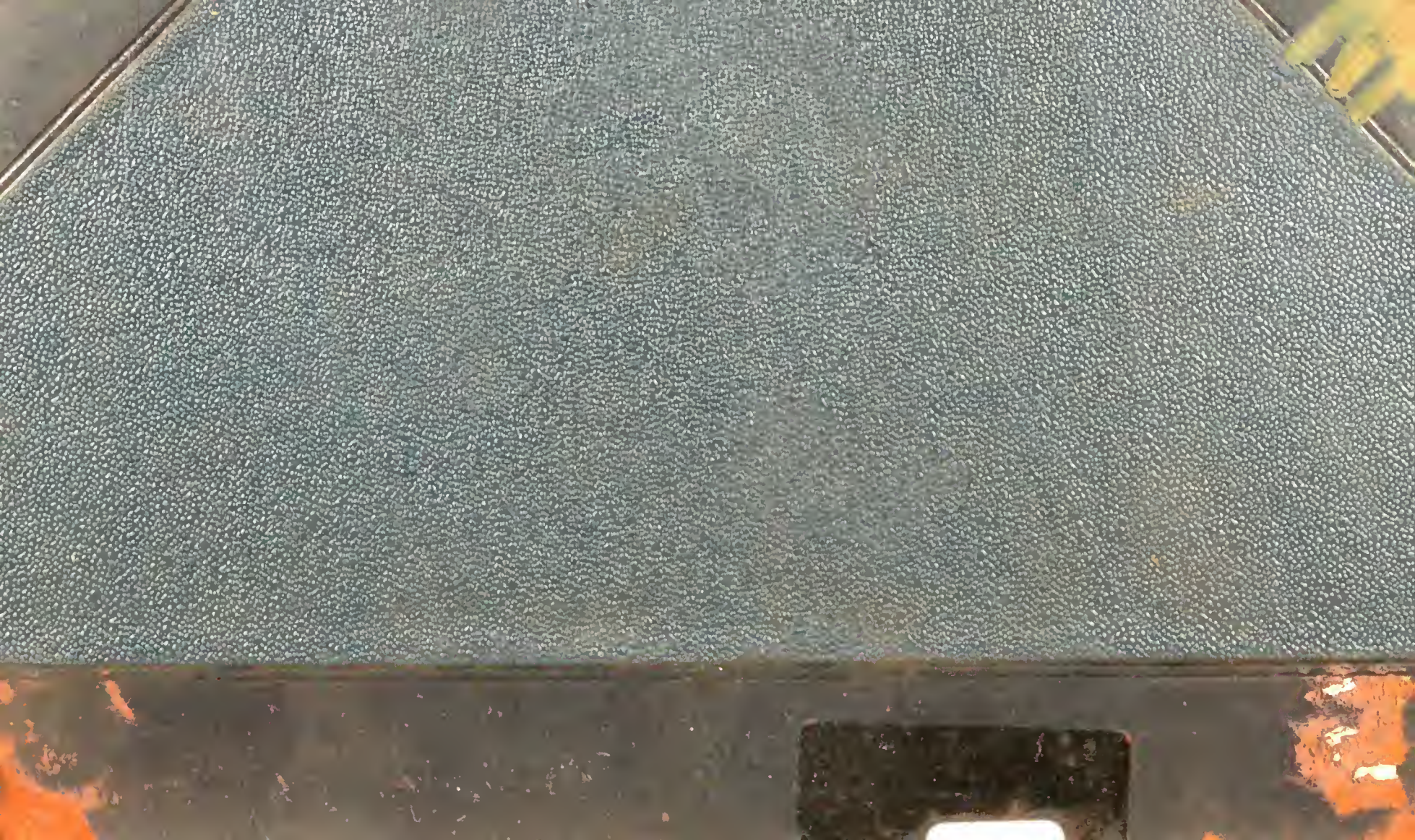


22102370322

Med
K1160

N.ix. n.
19

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/b28125940

3

DAS OPTISCHE

DREHUNGSVERMÖGEN

ORGANISCHER SUBSTANZEN

UND DIE

PRAKTISCHEN ANWENDUNGEN DESSELBEN

VON

Dr. H. LANDOLT.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

DAS OPTISCHE

DREHUNGSVERMÖGEN

ORGANISCHER SUBSTANZEN

UND DIE

PRAKTISCHEN ANWENDUNGEN DESSELBEN

VON

Dr. H. LANDOLT,
Professor der Chemie am Polytechnicum zu Aachen.

FÜR

CHEMIKER, PHYSIKER UND ZUCKERTECHNIKER.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

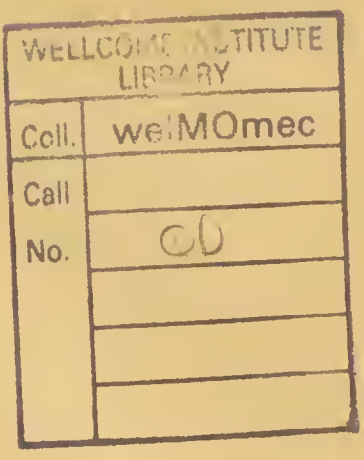
BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1879.

92179

11792

Alle Rechte vorbehalten.

8 336667



VORWORT.

Obgleich das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen schon seit langer Zeit, sowohl in theoretischer wie praktischer Beziehung, Wichtigkeit gewonnen hat, besitzt die chemische Literatur kein Werk, welches eine Gesammtübersicht der bisherigen Leistungen enthält, und es ist das Studium dieses Gebietes nur mit Hülfe sehr zerstreuter Journalabhandlungen möglich. Durch das vorliegende Buch habe ich versucht, dem Mangel abzuhelfen, und zwar gab Veranlassung zum Entstehen des erstern eine Arbeit, welche ich vor einiger Zeit in den Liebig'schen Annalen der Chemie, Bd. 189, veröffentlicht hatte. Dieselbe betraf die Bestimmung der specifischen Rotation fester Körper und enthielt als Einleitung eine kurze allgemeine Erörterung der optischen Activität. Von mehreren Seiten wurde ich angeregt, jene Abhandlung zu erweitern, und namentlich durch Zufügen der Beschreibung aller neueren Polarisationsinstrumente, sowie der praktischen Verwendungen, welche dieselben gestatten, zu einer möglichst vollständigen Monographie des Drehungsvermögens umzugestalten. Hierauf liess sich um so eher eingehen, als gerade in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern auf diesem Gebiete Untersuchungen ausgeführt worden sind, welche die Kenntniss desselben sehr erweitert haben, und es möglich machten, eine gewisse Abrundung des Materials zu erreichen.

In theoretischer Hinsicht bietet die optische Activität organischer Körper das grosse Interesse, dass sie Folge einer besondern Lagerung der Atome innerhalb des chemischen Molecüls ist, demnach mit den Constitutionsfragen in gewissem Zusammenhange steht. Die Erforschung der Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und

chemischer Formel befindet sich indess in den allerersten Anfängen und es ist daher für künftige Untersuchungen hier ein reicher, sowie ohne Zweifel dankbarer Stoff vorhanden. Um Arbeiten dieser Art zu erleichtern, namentlich solche, welche nur an der Hand genauer Messungen Resultate liefern können, war es nöthig, die Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung eingehend zu erörtern. Demzufolge musste der Gebrauch der verschiedenen Polarisationsapparate näher abgehandelt, und ferner auf die Ermittelung anderer Beobachtungsgrössen, wie specifisches Gewicht u. s. w. eingegangen werden. Hierbei habe ich mich bemüht, möglichst genaue Methoden anzugeben, sowie stets die erreichbaren Sicherheitsgrenzen der Zahlenresultate festzustellen. Wenn bestimmte Zwecke eine geringere Sorgfalt in der Arbeit erlauben, wird sich Jeder leicht die Verfahrungsweisen zu vereinfachen wissen.

In praktischer Richtung hat bekanntlich das Drehungsvermögen schon seit langem eine wichtige Verwendung zur Bestimmung des Zuckers erhalten, und hierzu ist in neuerer Zeit noch die optische Analyse anderer Substanzen, wie besonders der China-Alkaloide, gekommen. Die betreffenden Methoden sind in dem Buche ausführlich abgehandelt; für den Zuckerchemiker dürfte die Beschreibung der verschiedenen Saccharimeter, namentlich aber der Correctionen, deren ihre Angaben bedürfen, von Interesse und zum Theil neu sein.

Was die optische Einleitung betrifft, welche manchem Chemiker vielleicht willkommen ist, so wurde dieselbe möglichst knapp und elementar gehalten. Ebenso habe ich die Beziehungen zwischen Krystallform und Drehungsvermögen nur ganz kurz berührt, von der Ansicht ausgehend, dass dieser Gegenstand in das Gebiet der Krystallphysik gehört.

Im Weitern giebt das Inhaltsverzeichniss über das bearbeitete Material vollständige Auskunft.

Aachen, Januar 1879.

Hans Landolt.

INHALTSVERZEICHNISS.

I. Einleitung.

Seite

§. 1. Gewöhnliches und polarisirtes Licht 1
§. 2. Erzeugung polarisirten Lichtes durch Spiegelung. Polarisationsebene und Schwingungsebene 1
§. 3. Polarisation durch Doppelbrechung in Kalkspath. Nicol'sches Prisma 3
§. 4. Polarisator und Analysator 4
§. 5. Polarisationsapparat 6
§. 6. Drehung der Polarisationsebene. Circularpolarisation 7

II. Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

A. Classification der organischen Substanzen.

§. 7. Drehung durch Krystalle 9
§. 8. Drehung durch flüssige oder gelöste organische Körper 10
§. 9. Substanzen, welche im krystallisirten und gelösten Zustande activ sind 15

B. Natur des Drehungsvermögens.

§. 10. Unterschied zwischen Krystalldrehung und Flüssigkeitsdrehung. Drehungsvermögen von Dämpfen. Moleculare Rotation 15
§. 11. Magnetische Drehung 17
§. 12. Optische Theorie der Circularpolarisation. Structur drehender Krystalle 18
§. 13. Constitution flüssiger activer Substanzen. Moleculare Asymmetrie. Optische Modificationen 19

C. Abhängigkeit der optischen Activität von der chemischen Constitution.

§. 14. Hypothese von Le Bel und van't Hoff. Asymmetrisches Kohlenstoffatom 22
§. 15. Künstliche Darstellung activer Substanzen 30
§. 16. Optisches Verhalten der Derivate activer Körper 33

III. Physikalische Gesetze der Circularpolarisation.

Seite

§. 17. Abhängigkeit der Drehung von der Dicke der durchstrahlten Schicht 39
§. 18. Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Wellenlänge des Strahles. Rotationsdispersion 40
§. 19. Anomale Rotationsdispersion 44

IV. Specifisches Drehungsvermögen.

A. Begriff der specifischen Drehung.

§. 20. Specifische Drehung flüssiger activer Körper 46
§. 21. Specifische Drehung fester activer Körper 47
§. 22. Einfluss der Temperatur auf die specifische Rotation 48

B. Abhängigkeit der specifischen Rotation fester Körper von der Natur und der Menge des Lösungsmittels.

§. 23. Frühere Beobachtungen über die Veränderlichkeit der specifischen Drehung gelöster Substanzen 50
§. 24. Berechnung der Abhängigkeit der specifischen Drehung von dem Procentgehalt an inactivem Lösungsmittel 52
§. 25. Einführung des Procentgehaltes an activer Substanz oder der Concentration in die Formeln 55
§. 26. Gleichzeitige Einwirkung zweier inactiver Substanzen auf einen activen Körper 56
§. 27. Erscheinung der Birotation bei Milchzucker und Glycosen 57
§. 28. Ansichten über die Ursachen der Veränderlichkeit der specifischen Drehung 59

C. Ableitung der wirklichen specifischen Rotation activer Substanzen aus dem Drehungsvermögen ihrer Lösungen.

§. 29. Frühere Versuche von Biot und Nothwendigkeit neuer Beobachtungen 60
§. 30. Bestimmung der specifischen Drehung von Linksterpentinöl und Mischungen desselben mit Alkohol, Benzol und Essigsäure . . . 62
§. 31. Rechtsterpentinöl und Mischungen mit Alkohol 66
§. 32. Nicotin und Mischungen desselben mit Alkohol und Wasser 68
§. 33. Weinsaures Aethyl und Mischungen mit Alkohol, Holzgeist und Wasser 73
§. 34. Resultate aus den obigen Versuchen 76
§. 35. Weg zur Ermittelung der specifischen Rotation fester activer Körper 79
§. 36. Bestimmung der wirklichen specifischen Rotation des Camphers . . 79
§. 37. Wahre Drehungsconstante des Rohrzuckers 83
§. 38. Wahre specifische Rotation der rechtsdrehenden Glycose 85
§. 39. Werth der bisherigen Angaben über specifische Drehung 86
§. 40. Specifische Rotation von Lösungen als charakteristisches Merkmal der activen Substanzen 87
§. 41. Moleculares Drehungsvermögen 88

V. Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung.

Seite

§. 42. Allgemeine Anforderungen 90

A. Ermittelung des Drehungswinkels. Polarisationsapparate.

§. 43. Apparat zur qualitativen Prüfung des Drehungsvermögens 91
§. 44. Instrumente zur genauen Bestimmung des Rotationswinkels . . . 92

a) Mitscherlich'scher Polarisationsapparat.

§. 45. Beschreibung des Instrumentes 93
§. 46. Lampe zur Erzeugung von Natriumlicht. Beobachtung mit homogenem Licht 94
§. 47. Beobachtung mit weissem Tages- oder Lampenlicht 97
§. 48. Grosser Apparat für Beobachtungen bei constanter Temperatur . . 98

b) Polaristrobometer von Wild.

§. 49. Beschreibung des Instrumentes 101
§. 50. Herstellung constanter Temperatur der Flüssigkeit 104
§. 51. Ausführung der Beobachtungen 105
§. 52. Bestimmung der Drehungsrichtung 107
§. 53. Prüfung sehr stark activer Flüssigkeiten 108
§. 54. Erreichbare Genauigkeit. Beobachtungsbeispiele 109

c) Halbschattenapparate von Jelett, Cornu und Laurent.

§. 55. Apparat von Jelett 112
§. 56. Apparat von Cornu 112
§. 57. Apparat von Laurent 113
§. 58. Theorie des Laurent'schen Apparates 115
§. 59. Ausführung der Beobachtungen 116

d) Vergleichung der drei Polaristrobometer von Mitscherlich, Wild und Laurent.

§. 60. Versuche über die Uebereinstimmung der Apparate und Feststellung der Abweichungen verschiedener Beobachter 117

e) Bestimmung des Drehungswinkels für verschiedene Strahlen. Broch'sches Verfahren.

§. 61. Anwendung verschiedener homogener Lichtquellen 119
§. 62. Broch'sche Methode unter Benutzung von Sonnenlicht 119
§. 63. Anwendung künstlicher Lichtquellen. Lang'sche Methode . . . 120

B. Messung der Länge der Flüssigkeitsröhren und die Einrichtung derselben.

§. 64. Verschluss der Röhren durch Deckplatten 123
§. 65. Einrichtung der Wasserbadröhren zur Erreichung constanter Temperatur 124
§. 66. Messung der Rohrlänge 125

C. Bestimmung des Procentgehaltes der Lösungen.

§. 67. Herstellung der Lösungen durch Abwägen des activen und inactiven Bestandtheils 128

Seite
§. 68. Veränderung des Procentgehaltes beim Filtriren der Lösungen . . 129
§. 69. Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum 130

D. Bestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeiten.

§. 70. Einrichtung und Gebrauch der Pyknometer 133
§. 71. Berechnung des specifischen Gewichts 136

E. Ermittelung der Concentration der Lösungen.

§. 72. Herstellung der Lösungen im Messkölbchen 138
§. 73. Aichung der Messkolben. Dichtigkeit des Wassers 139
§. 74. Mohr'sche Cubikcentimeter 142

F. Einfluss der verschiedenen Beobachtungsfehler auf die specifische Drehung.

§. 75. Grösse der Beobachtungsfehler und Beispiele ihres Einflusses auf die specifische Drehung verschiedener Substanzen 142

VI. Praktische Anwendungen des Drehungsvermögens.

A. Bestimmung des Rohrzuckers. Optische Saccharimetrie.

§. 76. Principien des Verfahrens 148

a) Soleil-Ventzke-Scheibler'sches Saccharimeter.

§. 77. Optische Einrichtung des Instrumentes 149
§. 78. Wirkung der einzelnen Theile 150
§. 79. Aeussere Construction des Apparates 152
§. 80. Ausführung der Beobachtungen 154
§. 81. Scala des Saccharimeters und Berechnung der Concentration und des Procentgehaltes der Lösungen 155
§. 82. Correction der Saccharimeterablesungen bezüglich der nicht strengen Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration 156
§. 83. Umrechnung der Ventzke'schen Grade in Kreisgrade 162
§. 84. Fehler des Saccharimeters und Correction derselben 162
§. 85. Einfluss der Temperatur auf die Angaben des Instruments 165

b) Soleil-Duboscq'sches Saccharimeter.

§. 86. Scala desselben 166
§. 87. Correction bezüglich der Inconstanz der specifischen Drehung des Zuckers. Temperaturcorrection 167

c) Wild'sches Saccharimeter mit Zuckerscala.

§. 88. Einrichtung der Scala 169
§. 89. Correction betreffend die Inconstanz der specifischen Drehung . . 170

d) Saccharimeter mit Kreisgradtheilung nach Mitscherlich, Wild und Laurent.

§. 90. Berechnung des Zuckergehaltes aus dem Drehungswinkel bei Annahme constanter specifischer Rotation 171

Seite

§. 91. Ableitung der Concentration und des Procentgehaltes der Lösungen unter Berücksichtigung der nicht constanten specifischen Rotation 172

e) Herstellung der Zuckerlösungen für die Saccharimeter.

§. 92. Aichung der 50 und 100 cbcm Kölbchen. Abwägen der Zuckerproben 175
§. 93. Klärung der Lösungen. Fehler in der Zuckerbestimmung durch das Volumen der Niederschläge 176
§. 94. Entfärbung der Lösungen mit Knochenkohle 177

f) Bestimmung des Rohrzuckers bei Gegenwart anderer activer Substanzen.

§. 95. Beseitigung der activen Nichtzuckerstoffe 178
§. 96. Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker. Inversionsmethode von Clerget 179

B. Bestimmung der Glycose.

§. 97. Ermittelung des Glycosegehaltes verdünnter Lösungen aus dem Drehungswinkel 181
§. 98. Untersuchung concentrirter Lösungen mit Berücksichtigung der Inconstanz der specifischen Drehung 182
§. 99. Anwendung von Saccharimetern mit Ventzke'scher oder Soleil'scher Scala 184
§. 100. Bestimmung des Traubenzuckers in diabetischem Harn 185
§. 101. Erkennung mit Kartoffelzucker gallisirter Weine 186

C. Bestimmung des Milchzuckers.

§. 102. Drehungsvermögen des Milchzuckers. Bestimmung desselben in der Milch 188

D. Bestimmung der China-Alkaloide.

§. 103. Rotationsconstanten von Chinin, Cinchonidin, Conchinin, Cinchonin und den Salzen derselben nach Hesse 189
§. 104. Versuche von Oudemans über das Drehungsvermögen von Chinin, Cinchonidin und Conchinin, sowie ihrer Salze 193
§. 105. Prüfung von Präparaten auf ihre Reinheit durch Ermittelung der Drehung 196
§. 106. Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloiden 197
§. 107. Bestimmung des Chinins in einem Gemenge desselben mit Cinchonidin 201

VII. Rotationsconstanten activer Körper.

§. 108. Vorbemerkungen 204
§. 109. Zuckerarten, $C_{12}H_{22}O_{11}$ 206
§. 110. Zuckerarten, $C_6H_{12}O_6$ 211
§. 111. Mannitgruppe 213
§. 112. Kohlenhydrate $(C_6H_{10}O_5)_n$ 214
§. 113. Glycoside 215

Seite
§. 114. Derivate der Zuckerarten (Amylalkohol, Valeriansäure, Paramilchsäure) 215
§. 115. Pflanzensäuren 219
§. 116. Terpene 222
§. 117. Aetherische Oele 224
§. 118. Harze 224
§. 119. Campherarten 224
§. 120. Alkaloide 225
§. 121. Nicht classificirte Pflanzenstoffe 233
§. 122. Gallenstoffe 233
§. 123. Leimarten 235
§. 124. Eiweissstoffe 236

I.

Einleitung.

§. 1. Ein gewöhnlicher Lichtstrahl ist ein solcher, bei welchem die Oscillationen der Aethertheilchen successiv nach allen möglichen, senkrecht zur Axe liegenden Richtungen erfolgen. Die Projection dieser Schwingungen stellt sich somit bei einem vertical auf eine Fläche treffenden Strahle durch Fig. 1 dar.

Fig. 1.

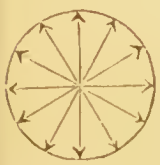


Fig. 2.

Durch gewisse Mittel ist es möglich zu bewirken, dass die Oscillationen nur noch in einer einzigen der bezeichneten Richtungen (Fig. 2) stattfinden; ein solcher Strahl wird ein linear polarisirter genannt. Er verhält sich rings um seine Axe nicht mehr gleichförmig, wie der gewöhnliche Strahl, sondern zeigt nach zwei Seiten, nämlich in der Schwingungsebene und sodann senkrecht zu derselben verschiedene Eigenschaften.

§. 2. Die Umwandlung gewöhnlichen Lichtes in polarisirtes kann zunächst durch Reflexion hervorgebracht werden, und zwar mittelst eines Glasspiegels LM, Fig. 3 u. 4 a. f. S., welcher unter einem bestimmten Winkel ($35^0\ 25'$) gegen die Verticale geneigt ist. Die in der Richtung ab, d. h. unter 55^0 zum Einfallsloth xy auftreffenden Strahlen werden nach bc reflectirt und hierbei zugleich polarisirt. Dies giebt sich zu erkennen, wenn man sie auf einen zweiten Spiegel PQ fallen lässt, welcher um die Richtung bc als Axe drehbar ist. Steht dieser Spiegel zunächst parallel mit dem ersten, wie in Fig. 3 a. f. S., so erfolgt vollständige Reflexion des Strahles bc nach cd; beim Drehen fängt aber die Intensität des von ihm ausgesandten Lichtes an sich immer mehr zu vermindern, und wenn er um 90^0 von seiner Anfangsstellung entfernt ist, reflectirt er den Strahl bc gar nicht mehr, erscheint also dann völlig dunkel. Durch Weiter-

bewegen des Spiegels findet man, dass bei 180°, also in der Lage Fig. 4, wo die Einfallsebenen *abc* und *bcd* wieder zusammenfallen, abermals ein Maximum, und endlich bei 270° ein Minimum der Reflexion eintritt.

Fig. 3.

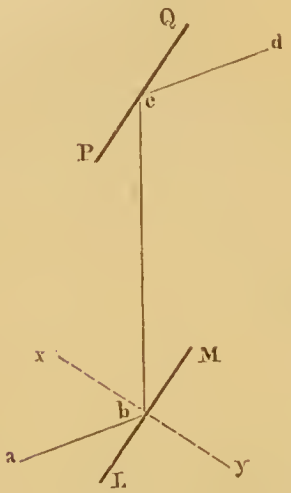
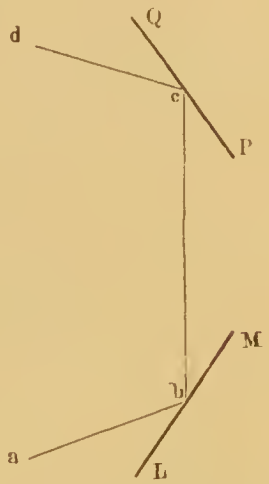


Fig. 4.



Der Strahl *bc* verhält sich also nach zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen, nämlich in der Einfalls- (oder Reflexions-) ebene *abc* und der darauf senkrechten Ebene vollständig verschieden, er ist polarisirt. Die erstere wird als seine Polarisationsebene bezeichnet.

Man kann somit einen Strahl als polarisirt erkennen und die Lage seiner Polarisationsebene bestimmen, wenn man ihn unter einem Einfallswinkel von 55° auf einen Glasspiegel fallen lässt. Wird der Spiegel um den Strahl als Axe gedreht, so muss in Abständen von je 90° abwechselnde Erhellung und Verdunkelung des von ihm ausgesandten Lichtes stattfinden, und bringt man ihn in die Lage, dass der reflectirte Strahl mit grösster Helligkeit erscheint, so ist die Ebene, welche durch diesen und den einfallenden polarisirten Strahl geht, die Polarisationsebene des letztern. Umgekehrt wird, wenn man den Spiegel in die Stellung grösster Dunkelheit dreht, die Ebene, welche senkrecht zur Einfallsebene des polarisirten Strahles steht, die diesem zukommende Polarisationsebene sein.

Aus der Undulationstheorie des Lichtes lässt sich nachweisen, dass die auf obige Weise bestimmte Polarisationsebene entweder zugleich die Ebene ist, in welcher die Aetherschwingungen stattfinden, oder dass sie zu dieser senkrecht steht. Welches von beiden das wirkliche Verhalten ist, konnte bis jetzt nicht bestimmt entschieden werden und es sind die Physiker hierüber noch getheilter Meinung. Der Einfachheit wegen ziehen wir die erstere Ansicht vor, und nehmen also in Folgendem Polarisationsebene und Schwingungsebene als übereinstimmend an.

§. 3. Ausser durch Reflexion kann ein Lichtbündel durch wiederholte einfache Brechung oder durch Doppelbrechung in Krystallen, namentlich Kalkspath, polarisirt werden. Das letzte dieser Mittel ist das geeignetste.

Bei einem natürlichen Kalkspathrhomboëder, Fig. 5, verbindet die Hauptaxe die in zwei Ecken d und f, in welchen drei stumpfe Kantenwinkel zusammenstossen. Legt man durch die kurzen Diagonalen zweier gegenüberstehender Rhombenflächen, also entweder dg, af oder db, hf oder dc, cf eine Ebene, so nimmt diese stets die Axe df in sich auf. Solche Ebenen, sowie alle mit ihnen parallelen, werden als Hauptschnitte des Krystalls bezeichnet. Fällt nun auf eine der Flächen, z. B. $abcd$ (deren Hauptschnitt $dbhf$ ist), ein Lichtbündel mn, Fig. 6, so zerfällt dasselbe beim Eintritt in den Krystall in zwei ungleich stark gebrochene getrennte Strahlen. Beide sind polarisirt, und zwar ergiebt die Prüfung derselben mittelst des Spiegels, dass die Polarisations- oder Schwingungsebene des schwächer abgelenkten (ausserordentlichen) Strahles nq senkrecht zum Hauptschnitt $dbhf$, diejenige des stärker gebrochenen (ordentlichen) Strahles np im Hauptschnitte liegt.

Fig. 5.

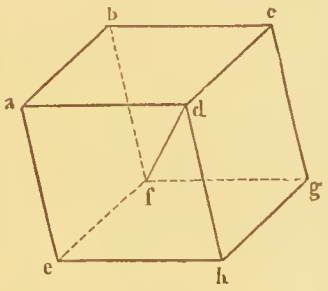
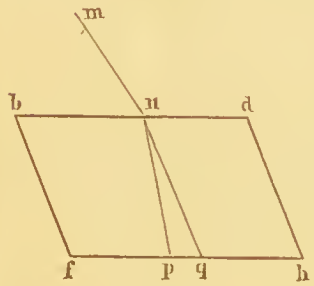


Fig. 6.



Behufs Verwendung der so erhaltenen zwei polarisirten Strahlen für die Polarisationsapparate ist es vortheilhaft, nur einen derselben und zwar in der Richtung des einfallenden Lichtes austreten zu lassen, den andern aber zu beseitigen. Dies lässt sich auf verschiedene Weise erreichen, am vollkommensten, indem man den Kalkspath zu einem sogenannten Nicol'schen Prisma gestaltet [1]). Zu dessen Herstellung dient ein durch Abspalten erhaltenes verlängertes Kalkspathrhomboëder, Fig. 7 a. f. S., bei welchem eine durch die Ecken $abcd$ gelegte Ebene in Bezug auf die Endflächen den Hauptschnitt bildet. Man schleift zunächst die natürlichen Endflächen $afbc$ und $dgch$, von welchen die erstere mit der Kante ad, die letztere mit cb einen Winkel von 71^0 bildet, soweit ab, dass diese Winkel nur noch 68^0 betragen, Fig. 8. Hierauf wird das Prisma in der Richtung $b'd'$, welche zu ab' und cd' senkrecht stehen

[1]) Ueber andere aus Kalkspath hergestellte Polarisationsvorrichtungen (achromatisirtes Kalkspathprisma, Sénarmont'sches und Foucault'sches Prisma) siehe Wüllner's Lehrbuch der Physik, 3 Aufl. 2. 528.

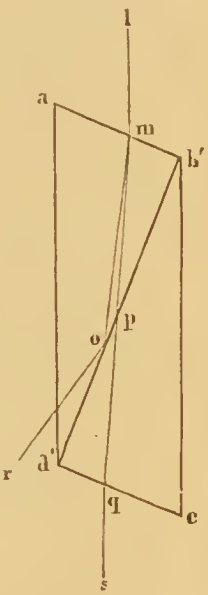
muss, in zwei Hälften zersägt[1]) und dieselben, nachdem die Schnittflächen polirt worden sind, wieder in der ursprünglichen Lage mit Hülfe von Canadabalsam zusammengekittet. Schliesslich werden die Seitenflächen

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.



geschwärzt und das Nicol, Fig. 9, mittelst Kork in eine Messinghülse gefasst. Der Hauptschnitt des Prisma geht durch die kurzen Diagonalen der beiden rautenförmigen Endflächen.

Fällt ein den langen Seitenkanten paralleles Lichtbündel lm, Fig. 10, auf die Endfläche ab', so zertheilt es sich beim Eintritt in zwei senkrecht zu einander polarisirte Strahlen. Der schwächer gebrochene (ausserordentliche) mpq durchsetzt bei p die Balsamschicht und tritt in der Richtung qs aus, welche parallel mit lm liegt. Der stärker abgelenkte (ordentliche) Strahl mo trifft bei o die Balsamschicht, welche sich gegen denselben als schwächer brechendes Medium verhält, und so eine totale Reflexion in der Richtung or veranlasst. Er fällt seitlich gegen die Fassung des Prismas und wird hier absorbirt. Es gelangt also nur ein einziger Strahl zum Austritt, welcher dieselbe Richtung wie das einfallende Lichtbündel hat und die halbe Helligkeit desselben besitzt.

Die Schwingungs- oder Polarisationsebene des aus dem Nicol austretenden Strahles liegt senkrecht zum Hauptschnitt, also in einer Ebene, welche durch die langen Diagonalen der rautenförmigen Endflächen des Prismas geht.

§. 4. Es ist nun das Verhalten des aus einem fest aufgestellten Nicol tretenden polarisirten Strahles zu prüfen, wenn derselbe durch ein

[1]) Kleinere Nicols werden aus zwei verschiedenen Kalkspathrhomboëdern durch Abschleifen hergestellt.

zweites Nicol gehen gelassen wird, welches sich um seine Längsaxe drehen lässt. Das erste soll als Polarisator, das zweite mit dem Namen Analysator bezeichnet werden.

In Fig. 11 und 12 sind die beiden Prismen mit ihren Fassungen dargestellt, und zwar mit Andeutung der Hauptschnitte $b\,b$, $b'\,b'$, sowie der dazu senkrechten Polarisationsebenen $a\,a$, $a'\,a'$.

Fig. 11.

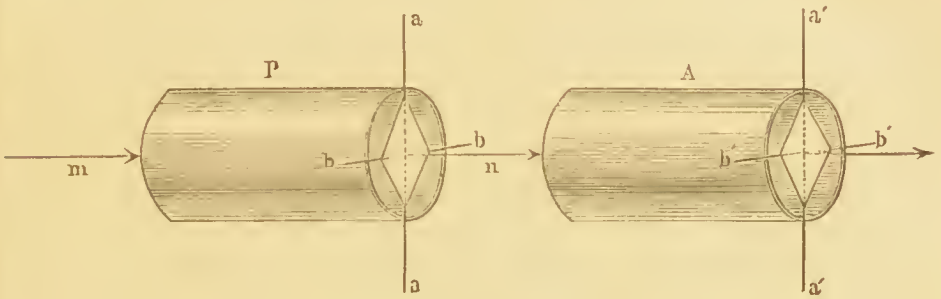
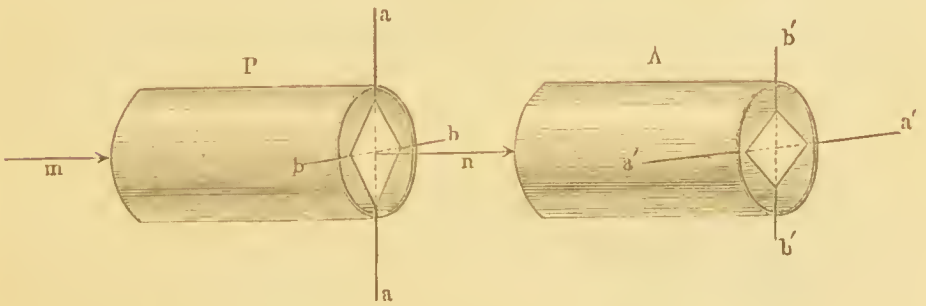


Fig. 12.



Dreht man zunächst den Analysator A so, dass seine Polarisationsebene $a'\,a'$ parallel mit derjenigen $a\,a$ des Polarisators P steht (Fig. 11), wobei auch die Hauptschnitte $b\,b$ und $b'\,b'$ der beiden Prismen gleiche Lage haben, so erleidet der Strahl, welcher als gewöhnlicher m in P ein und als polarisirter n ausgetreten ist, beim Durchgang durch A keine Zerlegung. Er wird bloss in der Richtung eines ausserordentlichen Strahles (mpq, Fig. 10) schwach gebrochen und tritt am Ende des Analysators wieder aus. Dasselbe ist der Fall, wenn der letztere um 180^0 gedreht wird, wobei die Polarisationsebenen wieder parallel stehen.

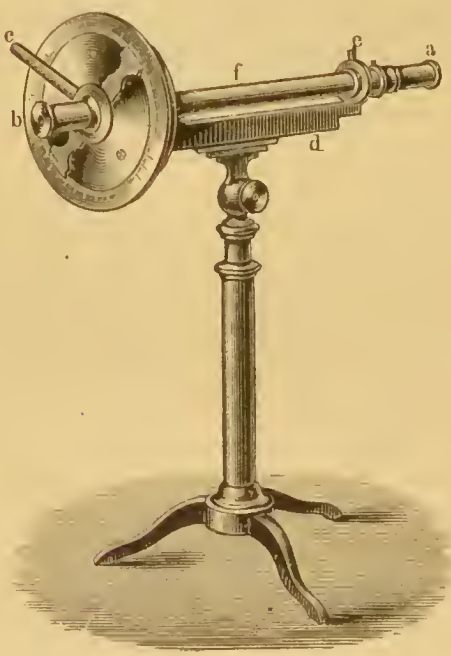
Wird sodann der Analysator so gestellt, dass seine Polarisationsebene sich mit derjenigen des Polarisators rechtwinklig kreuzt, die Prismen also die Lage, Fig. 12, zu einander haben, so geht der in A eintretende Strahl in der Richtung eines ordentlichen (mor, Fig. 10) bis an die Balsamschicht, und wird hier durch Reflexion beseitigt. Es gelangt demnach gar kein Licht aus dem Analysator und das Gesichtsfeld erscheint dunkel. Bei einer Drehung um 180^0 muss sich dasselbe zeigen.

In allen den Fällen, wo die Polarisationsebenen (oder die Hauptschnitte) der zwei Nicols weder parallel noch senkrecht zu einander

stehen, wird das in den Analysator eintretende polarisirte Lichtbündel in einen ordentlichen und ausserordentlichen Strahl zerlegt. Die Intensität beider ist aber je nach dem Winkel, den die Polarisationsebenen der Prismen bilden, verschieden. Gesetzt dieselben wären anfangs gekreuzt, also auf Dunkel gestellt, und man dreht den Analysator um einen kleinen Winkel, so überwiegt die Lichtstärke des seitlich reflectirten ordentlichen Strahles diejenige des durchgehenden ausserordentlichen noch bedeutend, der letztere bewirkt aber bereits eine schwache Erhellung des Gesichtsfeldes. Bei einer Drehung von 45^0 haben beide Strahlen gleiche Intensität, das aus dem Analysator austretende Licht hat dann gerade die halbe Helligkeit des in denselben einfallenden. Macht man den Winkel noch grösser, so wird die Lichtstärke des durchgehenden Strahles bedeutender als die des beseitigten, und bei 90^0 ist der letztere vollständig verschwunden, das Gesichtsfeld zeigt dann das Maximum an Helligkeit. Bei weiterem Drehen in der nämlichen Richtung fängt dasselbe an sich wieder zu verdunkeln, ist bei 180^0 am lichtschwächsten, und erreicht dann abermals eine grösste Helligkeit bei 270^0.

§. 5. Zur Beobachtung dieser Erscheinungen kann der Fig. 13 abgebildete Apparat dienen. Die auf einem Stativ befindliche horizontale Schiene *d* trägt an einem Ende das polarisirende Nicol *a* in fester Lage, am andern den Analysator *b*, welcher sich mit seiner Hülse mittelst des Griffes *c* um seine Axe drehen lässt. Ein damit verbundener einfacher oder doppelter Zeiger bewegt sich über den an der Schiene *d* befestigten Theilkreis. Zwischen die Nicols kann die Röhre *f* eingelegt werden, deren Enden durch Glasplatten geschlossen sind.

Fig. 13.

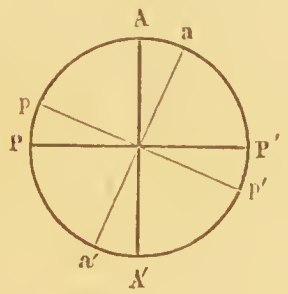


Man richtet zunächst den Polarisator *a* gegen eine Lichtquelle, und zwar soll der Einfachheit der Erscheinungen wegen eine solche angewandt werden, welche monochromatische Strahlen giebt, also z. B. eine Bunsen'sche Lampe mit Kochsalzperle. Die Röhre *f* wird entweder leer gelassen oder mit Wasser gefüllt. Blickt man durch das analysirende Nicol und dreht dasselbe, so lässt sich leicht eine Stellung finden, bei welcher das Gesichtsfeld den

Grad grösster Dunkelheit zeigt. Gesetzt es befinde sich hierbei der Zeiger beim Nullstrich der Theilung, so wird man, wie oben erörtert, während einer ganzen Kreisdrehung des Analysators die zweite Verdunkelung bei 180°, die beiden hellsten Lagen dagegen bei 90° und 270° finden. Zu den Beobachtungen eignen sich die dunkeln Stellungen besser als die hellen, da schon eine kleine Bewegung des Nicols deutliche Veränderungen hervorruft.

§. 6. Wird nun die Flüssigkeitsröhre statt mit Wasser z. B. mit einer Rohrzuckerlösung gefüllt, und dieselbe in den Apparat eingelegt, nachdem man zuvor den Analysator auf Dunkel (0° oder 180°) gestellt hat, so zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass das Gesichtsfeld hell geworden ist und erst wieder Verdunkelung eintritt, wenn man das analysirende Prisma um einen gewissen Winkel nach rechts dreht. Hat bei dem Apparat die Polarisationsebene des feststehenden Polarisators die Richtung PP', Fig. 14, so werden, wenn die Flüssigkeitsröhre leer ist, die Strahlen von dem Analysator in dem Falle nicht durchgelassen, wo seine Polarisationsebene die zu PP' senkrechte Lage AA' besitzt. Findet nach Einschaltung der Zuckerlösung die Verdunkelung des Gesichtsfeldes dann statt, wenn der Polarisationsebene des Analysators die Lage aa' gegeben worden ist, so folgt daraus, dass die anfänglich in der Richtung PP' schwingenden Strahlen beim Durchgang durch die Flüssigkeit eine Drehung ihrer Oscillationsebene erfahren haben; sie müssen jetzt senkrecht zu aa' schwingen, also in der Richtung pp'.

Fig. 14.



Der am Theilkreis abgelesene Winkel α, um welchen der Analysator gedreht werden muss, damit wieder Verdunkelung des Gesichtsfeldes eintritt, wird als Drehungswinkel oder Rotationswinkel bezeichnet; derselbe giebt das Maass der stattgefundenen Ablenkung der Polarisationsebene.

Eine Anzahl von Substanzen verhalten sich auf dieselbe Weise wie der Rohrzucker, d. h. man hat den Analysator vom Nullpunkte aus nach rechts zu bewegen, um zu dem Punkte zu gelangen, bei welchem das durchgehende Licht verschwindet. Wird dagegen die Röhre des Apparates z. B. mit flüssigem Nicotin oder einer Amygdalinlösung gefüllt, so zeigt sich nach dem Einlegen derselben ebenfalls Erhellung des Gesichtsfeldes, allein es muss jetzt dem Analysator eine bestimmte Drehung nach links ertheilt werden, damit wieder Verdunkelung erfolgt. Diese letzteren Substanzen bewirken also eine Ablenkung der Polarisationsebene nach links.

Die Erscheinung der Drehung der Schwingungsebene resp. Polarisationsebene hat man mit dem Namen Circularpolarisation belegt,

und nennt diejenigen Substanzen, welche sie hervorrufen, circularpolarisirende oder optisch active. Dieselben theilen sich in rechtsdrehende (dextrogyre) und linksdrehende (laevogyre). Körper, denen das Drehungsvermögen fehlt, werden als inactive bezeichnet.

Die Circularpolarisation wurde zuerst im Jahre 1811 von Arago am Bergkrystall beobachtet. Biot entdeckte 1815 das Drehungsvermögen organischer Substanzen und stellte durch eine Reihe wichtiger Arbeiten[1]), welche sich über einen Zeitraum von mehr als 40 Jahren erstrecken, die Gesetze der Erscheinung sowie ihre Natur fest. Dieselben bilden das Fundament dieses Gebietes.

---

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **2**, 41; **3**, 177; **13**, 39; **15**, 93; **16**, 299; Ann. chim. phys. [2] **9**, 372; **10**, 63; **52**, 58; **69**, 22; **74**, 401; [3] **10**, 5, 175, 307, 385; **11**, 82; **28**, 215, 351; **29**, 35, 341, 430; **36**, 357, 405; **59**, 206.

II.

Allgemeine Verhältnisse der optischen Activität.

A. Classification der activen Substanzen.

Die circularpolarisirenden Substanzen lassen sich in zwei wesentlich verschiedene Classen theilen. Man hat:

§. 7. *I. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen und diese Eigenschaft vollständig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand* (durch Lösung oder Schmelzung) *übergeführt werden.* Es sind bis jetzt nur wenige solcher activer Krystalle bekannt; die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung derselben mit Angabe des Winkels α, um welchen entweder der Strahl D, oder mittleres gelbes Licht j (jaune) beim Durchgang durch eine 1 mm dicke Platte der Substanz abgelenkt wird.

Substanz	Formel	α für 1 mm	Beobachter
Zinnober	HgS	$\alpha_D = 325^0$	Descloizeaux
Bergkystall	SiO_2	$\alpha_D = 21{,}67$	Biot, Broch u. A.
Natriumchlorat . . .	$NaClO_3$	$\alpha_j = 3{,}67$	Marbach
Natriumbromat . . .	$NaBrO_3$	$\alpha_j = 2{,}80$	„
Natriumperjodat . .	$NaJO_4 + 3H_2O$	$\alpha_D = 23{,}3$	Ulrich, Groth
Kaliumhyposulfat . .	$K_2S_2O_6$	$\alpha_D = 8{,}39$	Pape
Strontiumhyposulfat .	$SrS_2O_6 + 4H_2O$	$\alpha_j = 1{,}64$	„
Calciumhyposulfat . .	$CaS_2O_6 + 4H_2O$	$\alpha_j = 2{,}09$	„
Bleihyposulfat	$PbS_2O_6 + 4H_2O$	$\alpha_D = 5{,}53$	„
Natriumsulfantimoniat	$Na_3SbS_4 + 9H_2O$	$\alpha_j = 2{,}7$	Marbach
Uranylnatriumacetat	$(UrO)_2 . Na . 3C_2H_3O_2$	$\alpha_j = 1{,}8$	„
Maticocampher . . .	$C_{10}H_{16}O$	$\alpha_D = 2{,}4$	Hintze
Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$	$\alpha_D = 24{,}92$	Descloizeaux
Aethylendiaminsulfat	$(N_2H_4 . C_2H_4)H_2SO_4$	—	v. Lang
Guanidincarbonat . .	$(CH_5N_3)_2 . HCO_3$	$\alpha_D = 14{,}35$	Bodewig
Diacetylphenolphtaleïn	$(C_{20}H_{12}O_4)(C_2H_3O)_2$	$\alpha_D = 19{,}7$	„

Diese Krystalle sind sämmtlich entweder einfach-brechend (regulär) oder einaxig doppelt-brechend (hexagonal oder quadratisch), und bei den letzteren zeigt sich das Drehungsvermögen nur in der Richtung der Hauptaxe, es müssen also senkrecht zu dieser geschnittene Platten hergestellt werden. Jeder der obigen Körper ist ferner dadurch charakterisirt, dass derselbe in rechts- und linksdrehenden Krystallen aufzutreten vermag, deren Rotationsvermögen für eine gleiche Dicke der Platte genau übereinstimmt. Dieser Gegensatz prägt sich auch bei mehreren Substanzen (Quarz, Natriumperjodat, Hyposulfate, Guanidincarbonat, Maticocampher) in der Krystallform durch das Vorkommen von hemiëdrischen oder tetartoëdrischen Flächen aus, welche bei den einen Individuen rechts, bei anderen links liegen und deren Lage im Zusammenhang mit der Drehungsrichtung steht.

§. 8. *II. Körper, welche im flüssigen (gelösten), überhaupt im amorphen Zustande Drehungsvermögen zeigen.* Die Substanzen dieser Classe sind sämmtlich Kohlenstoffverbindungen, und zwar solche, welche entweder im Pflanzen- oder Thierorganismus auftreten, oder von diesen durch einfache chemische Zersetzungen abstammen. Von unorganischen Substanzen ist gar keine bekannt, welche in Lösung Drehungsvermögen besitzt, es scheint also diese Eigenschaft ausschliesslich an die Kohlenstoffatome gebunden zu sein.

Die hierher gehörigen Körper sind entweder bloss rechtsdrehend (+), oder bloss linksdrehend (—), nur eine kleine Anzahl vermag in beiden Formen aufzutreten. Die nachfolgende Tabelle enthält eine möglichst vollständige Zusammenstellung der bis jetzt bekannten natürlichen activen Substanzen nebst ihren wichtigsten Derivaten und zugleich in der letzten Columne eine Anzahl denselben chemisch nahestehender Verbindungen, bei welchen aber Abwesenheit des Drehungsvermögens beobachtet worden ist.

	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Inactiv
Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$		Rohrzucker, Milchzucker, Mycose, Melitose, Melezitose, Maltose	Synanthrose
Zucker $C_6H_{12}O_6$	Laevulose Invertzucker Invertirte Synanthrose	Dextrose (Honigzucker, Traubenzucker, Stärkezucker, Salicin-, Amygdalin-, Phloridzinzucker, Gummizucker).	
	Sorbin	Galactose, Eucalyn	Inosit
Mannitgruppe	Mannit Linksmannitan Manniton	Nitromannit Rechtsmannitan Nitromannitan	Mannitose
		Quercit	Quercitose
		Pinit	Sorbit
		Isodulcit	Dulcit, Nitrodulcit Erythrit
	Matezit	Bornesit	Dambonit, Dambose
Kohlenhydrate $C_6H_{10}O_5$	Inulin, Inuloïd	Stärke, Xyloïdin Dextrin, Glycogen	Cellulose Nitrocellulose
	Arab. Gummi Rübengummi	Arab. Gummi Dextran (Gährungsgummi)	
			Pectin
Glycoside	Amygdalin, Amygdalinsäure, Mandelsäure	Chinovin Apiin	Glycyrrhicin
	Salicin, Populin		
	Phloridzin, Digitalin, Cyclamin, Coniferin		Phloretin Gerbsäuren?
Derivate der obigen Gruppen	Acetylderivate des Inulins	Acetylderivate von Dextrose, Milchzucker, Mannit, Mannitan, Dulcit und Stärke	
	Gummisäure	Glucosan, Zuckersäure	Levulinsäure Schleimsäure
	Gährungsamylalkohol	Amylalkohol aus Rechtsamylchlorid	Gährungsbutylalkohol
		Derivate des Linksamylalkohols (Diamyl, Aethylamyl, Amylchlorid und -jodid, Cyanamyl, Amylamin, Amylvalerat, Valeraldehyd, Valeriansäure, Capronsäure)	Octylalkohol aus Ricinusöl Methylamyl, Amylhydrür und Amylen aus act. Amylalkohol
	Paramilchsaure Salze und Esteranhydride	Paramilchsäure	

	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Inactiv
Pflanzensäuren und dazu gehörige Stoffe	Linksweinsäure Linksweins. Salze Linkstartramid	Rechtsweinsäure Rechtsweins. Salze Rechtstartramid	Traubensäure Synthetische Weinsäure
		Metaweinsäure	Pyroweinsäure
		Diweinsäure	Nitroweinsäure
	Natürliche Aepfelsäure	Aepfelsäure aus Rechtsweinsäure oder Asparagin	Synthetische Aepfelsäure
	Saures äpfelsaures Ammonium in Wasser	Aepfelsaures Ammoniumin Salpetersäure	Maleïnsäure Fumarsäure
		Neutrale äpfelsaure Salze (Zink- und Antimonammoniummalat) in Wasser	Bernsteinsäure Citronensäure Citramalsäure
	Malamid aus Linksäpfelsäure		
	Asparagin in wässerigen und alkalischen Lösungen	Asparagin in sauren Lösungen	
	Asparaginsäure in alkalischen Lösungen	Asparaginsäure in sauren Lösungen	Asparaginsäure aus Fumarsäure oder Maleïnsäure
	Glutarsäure Chinasäure	Glutaminsäure Chinovasäure in alkalischen Lösungen	
	Lactonsäure Atractylsäure	Dextron- (Gluconsäure	
Terpene $C_{10}H_{16}$	Linksterpentinöl oder Terebenten (französisches von Pinus maritima; venetianisches von Pinus Larix; Templinöl von Pinus picea und pumilio)	Rechtsterpentinöl oder Australen (englisches oder amerikanisches von Pinus balsamica, australis und Taeda; deutsches von Pinus sylvestris, nigra und abies)	Camphen Camphilen Tereben Terebilen Polyterebene Terpinol
	Terebentenchlorhydrate	Australenchlorhydrate	
	Terecamphen	Austracamphen	
	Flüssiges Terpinhydrat		Festes Terpinhydrat
	Isoterebenten	Tetraterebenten	
	Terpen aus Petersilienöl	Terpen aus Citronenöl, Pomeranzenöl, Pappelöl	
		Cicuten	

	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Inactiv
Aetherische Oele	Copaivaöl, Cubebenöl, Lavendelöl, Petersilienöl, Rautenöl, Rosenöl, Tanacetöl, Thymianöl, Wachholderöl, Krauseminzöl	Anethöl, Cascarillöl, Chamillenöl, Corianderöl, Fenchelöl, Muscatöl, Myrthenöl, Sassafrasöl	Anisöl, Cassiaöl Nelkenöl Zimmtöl Thymol Gaultheriaöl Bittermandelöl Senföl
	Links- und rechtsdrehend: Pfeffermünzöl, Kümmelöl, Rosmarinöl, Salbeiöl, Sadebaumöl, Elemiöl, Cascarillöl		
Harze	Sylvinsäure Pimarsäure Guajakharzsäure	Podocarpinsäure Dextropimarsäure Euphorbon	
Campherarten und verwandte Körper	Matricariacampher Menthol, Patchoulicampher Blumea-(Ngaï) campher, Krappcampher Borneen Camphersäure aus Matricariacampher Camphersäureanhydrid und Camphoronsäure aus Rechtscampher-säure Carvol aus Krauseminzöl Citronellol	Laurineencampher Borneol, Bernsteincampher, Rosmarincampher Aethyl- und Amylcampher, Bromcampher Camphersäure aus Laurineencampher Camphinsäure Cymol aus Kümmelöl und Cuminol Carvol aus Kümmelöl Absinthol Myristicol	Lavendelcampher Camphren Sulfocamphersäure Alle anderen Cymole Safrol Geraniol
Alkaloïde	Chinin, Cinchonidin, Homocinchonidin, Paytin, Cusconin, Aricin	Conchinin, Chinicin, Cinchonin, Cinchonicin, Chinamin, Conchinamin, Chinamicin, Dihomocinchonin, Diconchinin	
	Morphin, Codeïn Narcotin in Alkohol Pseudomorphin, Thebaïn, Papaverin, Laudanin	Narcotin in Salzsäure Laudanosin	Mekonin Narceïn Hydrocotarnin Cryptopin
	Strychnin, Brucin Nicotin Atropin Aconitin Geissospermin	 Coniin Cicutin Pelosin (Buxin) Pilocarpin	Aribin, Betaïn Paraconiin Berberin Veratrin Emetin Piperin Sanguinarin

	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Inactiv
Indiff. Stoffe, Bitterstoffe etc.	Santonin, Santonsäure Pikrotoxin Jalappin	Hydrosantonsäure Hämatoxylin Echicerin, Echitin Echiteïn, Echiretin	Ostruthin Leucotin Oxyleucotin Hydrocotoin
Gallenstoffe	Cholesterin (Phytosterin)	Glycocholsäure Taurocholsäure Cholalsäure Choloïdinsäure Hyoglycocholsäure Hyocholoïdinsäure Lithofellinsäure	
Leim	Glutin, Chondrin		
Eiweissstoffe	Serumalbumin Eieralbumin, Paralbumin, Natronalbuminat Caseïn, Syntonin Peptone		

Nach obiger Zusammenstellung beträgt die Zahl der natürlichen activen Substanzen ungefähr 140, wovon etwa 65 links, 60 rechts und 15 beiderseitig drehen. Von activen Derivaten sind, wenn man alle untersuchten Salze der Alkaloide und Pflanzensäuren mitrechnet, mindestens eben so viele bekannt, so dass die Gesammtmenge aller optisch wirksamen Kohlenstoffverbindungen sich gegen 300 belaufen mag. Manche Körper, welche möglicherweise Drehungsvermögen besitzen, sind übrigens noch gar nicht geprüft.

Bei den in Lösung drehenden Substanzen, welche zugleich krystallisirbar sind, hat man keine Activität mehr beobachten können, wenn sie in fester Form als geschliffene Krystallplatten dem Durchgange des polarisirten Strahles dargeboten wurden. Diess war der Fall bei Rohrzucker, Weinsäure, Asparagin, Campherarten u. s. w. (Biot[1]), Descloizeaux[2]). Die Erscheinung der Circularpolarisation ist indess bloss in solchen Krystallen wahrzunehmen, welche einfach-brechend oder einaxig doppeltbrechend sind und bei den letzteren nur in der Richtung der optischen Axe. Jene Krystalle sind aber alle optisch zweiaxig, und da es bei solchen keine Richtung giebt, in welcher bloss einfache Brechung stattfindet, so lässt sich die circulare Doppelbrechung nicht erkennen, sie wird stets von der viel stärkeren gewöhnlichen Doppelbrechung verdeckt.

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 39.
[2]) Descloizeaux, Pogg. Ann. **141**, 300.

Ob daher solche Körper im krystallisirten Zustande wirklich inactiv sind, ist nicht bestimmt festgestellt.

Führt man die betreffenden Substanzen aber in die amorphe feste Form über, so behalten sie ihre Activität, wie dies zuerst von Biot[1]) bei gegossenen Platten von Zucker und Weinsäure beobachtet wurde.

§. 9. Als eine besondere dritte Classe von activen Körpern hat man diejenigen zusammengefasst, bei welchen es bestimmt nachgewiesen ist, dass sie sowohl im krystallisirten wie im gelösten Zustande Drehungsvermögen besitzen. Bis jetzt sind bloss zwei Substanzen dieser Art bekannt, nämlich das in Quadratoctaëdern krystallisirende wasserhaltige Strychninsulfat[2]) und der reguläre Amylamin-Alaun[3]).

B. Natur des Drehungsvermögens.

§. 10. Die Thatsache, dass die Körper der ersten Classe bloss im krystallisirten Zustande Drehungsvermögen zeigen, dasselbe aber vollständig einbüssen, sowie sie in Lösung übergeführt werden, weist mit Bestimmtheit darauf hin, dass die Ursache der Drehung nur bedingt sein kann durch die krystallinische Structur, d. h. durch eine bestimmte Anordnung von Molecülgruppen (Krystallmolecülen). Durch das Auflösen der Substanz oder Schmelzen wird diese zerstört und es erlischt die optische Activität. Die Erscheinung ist also hier eine rein physikalische.

Die Substanzen der zweiten Classe drehen dagegen im flüssigen Zustande. Bekanntlich ist es bei Körpern dieser Aggregatform wahrscheinlich, dass die kleinste einheitlich sich bewegende Menge Substanz nicht aus chemischen Einzelmolecülen, sondern aus Molecülgruppen besteht, und ebenso lässt sich muthmaassen, dass bei dem Lösungsprocess eines festen Körpers in einer Flüssigkeit der erstere nicht in seine Einzelmolecüle zerfällt, sondern dass Complexe derselben bestehen bleiben[4]). Zeigt nun eine Flüssigkeit Drehungsvermögen, so wäre es denkbar, dass die Ursache hiervon ähnlich wie bei den Krystallen in einer bestimmten Structur dieser Molecülgruppen liegt. In diesem Falle würde das Phänomen in das Gebiet der Physik gehören.

Wenn die obengedachte Ursache maassgebend ist, dann muss das Drehungsvermögen einer activen Substanz verschwinden, sowie dieselbe in ihre Einzelmolecüle zerlegt, d. h. in den Zustand normalen Dampfes übergeführt wird. Dieser wichtige Versuch ist zuerst im Jahre 1817 von Biot[5]) angestellt worden. Er liess durch ein Blechrohr von 30 Meter

---

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 13, 126. Ann. chim. phys. [3] 10, 175; 28, 351. — [2]) Descloizeaux, Pogg. Ann. 102, 474. — [3]) Le Bel, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5, 391. — [4]) Siehe hierüber Naumann. Ueber Molecülverbindungen nach festen Verhältnissen. Heidelberg 1872, S. 37 bis 49. — [5]) Biot, Mém. de l'Acad. 2, 114.

Länge, welches an beiden Enden mit Glasplatten versehen war, Terpentinöldämpfe streichen, und beobachtete, dass dieselben in der That das Vermögen besassen, eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls hervorzubringen. Genaue Messungen konnten nicht ausgeführt werden, denn es trat eine plötzliche Entzündung der Dämpfe ein und der Apparat wurde durch die Flammen zerstört. Erst im Jahre 1864 erfolgte eine Wiederholung des Versuchs durch D. Gernez[1]), welcher mit Hülfe vorzüglicher Instrumente das Drehungsvermögen einer Anzahl flüssiger activer Körper bei steigenden Temperaturen und schliesslich im Dampfzustande bestimmte. Die angewandten Substanzen waren Pomeranzenöl (+), Bigaradenöl (+), Terpentinöl (—) und Campher (+). Bei allen nahm die specifische Rotation $[\alpha]$ (d. h. der auf gleiche Dichte = 1 und gleiche Länge der durchstrahlten Schicht = 1 dem berechnete Drehungswinkel) bei zunehmender Erwärmung ab, und wurde nun der Dampf des Körpers untersucht, so zeigte sich, dass die specifische Drehung nur um so viel niedriger geworden war, als der angewandten höheren Temperatur entsprach. Behufs näheren Nachweises mögen hier die für Terpentinöl und Campher erhaltenen Zahlen folgen:

Aggregatzustand	Temperatur	Dichte bezogen auf Wasser d	Beobachteter Drehungswinkel α	Länge der Röhre in Decimetern l	Specifische Rotation $[\alpha] = \frac{\alpha}{d \cdot l}$
		Terpentinöl (linksdrehend)			
Flüssig	11°	0,8712	15,97°	0,5018	36,53
Flüssig	98°	0,7996	14,47°	0,50215	36,04
Flüssig	154°	0,7505	13,50°	0,50237	35,81
Dampfförmig	168°	0,003987	5,76°	40,61	35,49
	Gefundene Dampfdichte bei 168° = 4,981				
	Theoretische Dampfdichte = 4,700				
		Campher (rechtsdrehend)			
Geschmolzen	204°	0,812	31,46°	0,5509	70,33
Dampfförmig	220°	0,003843	10,98°	40,63	70,31
	Gefundene Dampfdichte bei 220° = 5,369				
	Theoretische Dampfdichte = 5,252.				

Die Dichte der Dämpfe bei der Versuchstemperatur ist, wie man sieht, sehr nahe übereinstimmend mit der theoretischen und es können also zum überwiegenden Theile nur Einzelmolecüle, nicht Molecülgruppen auf den polarisirten Lichtstrahl gewirkt haben. Da sich dennoch das

[1]) Gernez, Ann. scient. de l'Ecole norm. sup. 1, 1.

Drehungsvermögen [α] in seiner ganzen Intensität erhalten hat, so ist die Activität eine Eigenschaft des Molecüls und sie muss herrühren von der Anordnung der Atome in demselben. Die Erscheinung gehört also in das Gebiet der Chemie.

Die optische Activität der Krystalle und andererseits der Flüssigkeiten sind demnach zwei ganz verschiedene Erscheinungen, und Biot hat die letztere, um anzudeuten, dass sie den einzelnen Molecülen innewohnt, mit dem Namen der molecularen Rotation belegt.

§. 11. *Magnetische Drehung.* Eine Drehung der Schwingungsebene polarisirten Lichtes kann ferner durch fast alle durchsichtigen isotropen Körper, sowohl feste wie flüssige (Glas, Wasser u. s. w.) erzeugt werden, wenn man eine Säule derselben entweder zwischen die Pole eines Magneten bringt oder vermittelst einer Drahtspirale von einem elektrischen Strome umkreisen lässt. Diese sogenannte magnetische Drehung ist ein Phänomen ganz anderer Art als die Rotation durch natürliche active Körper. Sie dauert erstens nur so lange als jene Einflüsse wirken, ihre Intensität wechselt mit der Stärke der letzteren, und ferner kann die Drehung bei jeder Substanz beliebig nach rechts oder links stattfinden, je nach der Lage der Magnetpole oder der Richtung des elektrischen Stromes. Endlich ist ein charakteristischer Unterschied zwischen beiden Erscheinungen folgender: Lässt man einen Strahl durch einen natürlichen activen Körper gehen, welcher z. B. rechtsdrehend ist, so wird die Polarisationsebene unter allen Umständen so abgelenkt, dass der Beobachter den Analysator nach rechts zu bewegen hat, es findet also die Drehung in Bezug auf die Fortpflanzungsrichtung des Strahles stets in dem gleichen Sinne statt. Im Falle man somit den Strahl nach seinem Durchgang durch die active Schicht mittelst Reflexion wieder durch dieselbe zurücksendet, und den Analysator auf derselben Seite anbringt, an welcher der ursprüngliche Lichteintritt erfolgt, so zeigt sich, dass Aufhebung der Rotation erfolgt ist. Die Drehung durch Magnetismus bietet dagegen ein ganz anderes Verhalten dar. Geht z. B. der Strahl vom Südpol zum Nordpol auf den Beobachter zu, so wird er nach rechts abgelenkt, oder vom anderen Ende des Rohres aus betrachtet, ist die Polarisationsebene des austretenden Lichtes nach links gerichtet. Lässt man den Strahl durch Reflexion vom Nordpol zum Südpol zurückgehen, so wird er jetzt ebenfalls nach links abgelenkt, und ein hier aufgestelltes Nicol müsste um einen doppelt so grossen Winkel nach links gedreht werden, als es beim einfachen Durchgang nach rechts bewegt wurde. Bei einer zweimaligen Reflexion oder also dreimaligem Durchgang des Strahles durch die Schicht würde der am Nordende angebrachte Analysator den dreifachen Ablenkungswinkel nach rechts ergeben. Das Nämliche ist der Fall, wenn die magnetische Circularpolarisation mit Hülfe eines elektrischen Stromes erzeugt wird, indem die Drehung immer in dem Sinne erfolgt, in welchem der Strom vom Standpunkte des Beobachters aus durch die Drahtspirale läuft.

Im Fernern bleibt die magnetische Drehung, da sie nicht eine individuelle Eigenschaft des chemischen Molecüls darstellt, hier ausser Betracht.

§. 12. Die *optische Theorie der Circularpolarisation* im Bergkrystall hat Fresnel[1]) gegeben. Dieselbe nimmt an, dass in dem Quarz parallel der Hauptaxe eine besondere Art von Doppelbrechung eintrete, der Art, dass das eindringende linearpolarisirte Licht in zwei Strahlen zerfalle, welche sich beide in schraubenförmigen Bahnen fortpflanzen, und zwar der eine rechts gedreht, der andere links gedreht. Beim Austritt vereinigen sich diese beiden circularpolarisirten Strahlen wieder zu einem linearpolarisirten; aber wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich dieselben durch das Medium fortbewegten, eine ungleiche war, so ist die Oscillationsebene des austretenden Strahls eine andere geworden gegenüber derjenigen des ursprünglichen. Sie hat sich in der Richtung des Uhrzeigers, d. h. nach rechts gedreht, wenn der in gleichem Sinne sich bewegende circularpolarisirte Strahl eine grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit als der andere besass, und umgekehrt. Die Existenz dieser beiden Strahlen im Bergkrystall wurde von Fresnel, später von Stefan[2]) experimentell nachgewiesen, sowie auch von Dove[3]), welcher fand, dass dieselben in gefärbtem Quarz (Amethyst) in ungleichem Grade absorbirt werden. Die Theorie der Circularpolarisation ist dann weiter von Clebsch[4]), Eisenlohr[5]), Briot[6]), v. Lang[7]) u. A. mathematisch behandelt worden.

Hinsichtlich der Structur, welche ein krystallinisches Medium haben muss, damit es Drehung der Polarisationsebene bewirkt, kommt die Theorie auf die Annahme einer ungleichförmigen Verdichtung des Aethers um die Körpermolecüle, und zwar von solchem Umfange, dass dieselbe nicht verschwindend klein ist gegen die Wellenlänge des durchgehenden Strahls. Bedingung ist hierzu natürlich ein bestimmter molecularer Bau der Substanz. Bei den activen Krystallen hat der Zusammenhang der Drehungsrichtung mit dem Auftreten von rechts- oder linkshemiëdrischen Flächen zu der Vorstellung geführt, dass in denselben die Theilchen im Sinne einer entweder nach rechts oder nach links gewundenen Schraube (Wendeltreppe) aneinander gelagert seien. Diese von Pasteur[8]), Rammelsberg[9]) u. A. ausgesprochene Ansicht hat durch einen zuerst von Reusch[10]) angestellten und in neuerer Zeit von Sohncke[11]) weiter ver-

---

[1]) Fresnel, Ann. chim. phys. [1] 28, 147; Wüllner's Lehrb. d. Phys. 3. Aufl., 2, 589. — [2]) Stefan, Pogg. Ann. 124, 623. — [3]) Dove, Pogg. Ann. 110, 284. — [4]) Clebsch, Crelle's Journ. f. Math. 57, 319. — [5]) Eisenlohr, Pogg. Ann. 109, 241. — [6]) Briot, Compt. rend. 50, 141. — [7]) v. Lang, Pogg. Ann. 119, 74. Erg. Bd 8, 608. — [8]) Pasteur, Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860, Paris 1861. — [9]) Rammelsberg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 2, 31. — [10]) Reusch, Pogg. Ann. 138, 628. — [11]) Sohncke, Pogg. Ann. Erg. Bd. 8, 16.

folgten Versuch grosse Wahrscheinlichkeit erhalten. Schichtet man nämlich eine Anzahl (12 bis 36) dünner Blättchen von optisch zweiaxigem Glimmer so aufeinander, dass der Hauptschnitt eines jeden gegen den des vorhergehenden um einen gleichen Winkel (45, 60, 90 oder 120°) gedreht ist, so erhält man eine Säule, welche wie ein activer Krystall die Polarisationsebene durchgehenden Lichts abzulenken vermag, und zwar entweder rechts oder links, je nach der Windungsrichtung, in welcher der Aufbau geschah. Das optische Verhalten solcher Glimmerpräparate ist von Sohncke eingehend untersucht worden, und es hat sich das Resultat ergeben, dass man bei genügender Verminderung der Blättchendicke zu Combinationen gelangen muss, deren Drehungsvermögen genau den Gesetzen folgt, welche für Quarz und andere active Krystalle gelten. Sohncke stellt daher den Satz: „Drehende Krystalle haben eine Structur analog den Glimmercombinationen“ als einen wenigstens wahrscheinlichen auf.

§. 13. Was die *Constitution flüssiger activer Substanzen* betrifft, so muss hier der die Drehung erregende Bau auf die Atome des Molecüls übertragen werden. Pasteur[1]) nimmt an, dass wie alle materiellen Objecte auch die einzelnen Molecüle in Bezug auf ihre Gestalt und die Wiederholung identischer Theile in zwei Classen zerfallen: 1) solche, deren Spiegelbild mit ihnen überdeckbar ist (grade Treppe, Würfel), 2) solche, deren Spiegelbild mit ihnen nicht überdeckbar ist und die in zwei entgegengesetzt gebauten (enantiomorphen) Formen aufzutreten vermögen (Wendeltreppe, Schraube, irreguläres Tetraëder). Die ersteren Molecüle besitzen einen symmetrischen Bau, bei den letzteren sind die Atome asymmetrisch gelagert und solche sollen optische Activität zeigen. Im Jahre 1848 hat Pasteur[2]) die wichtige Entdeckung gemacht, dass die inactive Traubensäure sich in rechts- und linksdrehende Weinsäure zerlegen lässt. Die Natriumammoniumsalze beider Säuren unterscheiden sich durch das Vorkommen von rechts- oder linkshemiëdrischen Flächen, und dieser Gegensatz pflanzt sich auch noch in Bezug auf das Drehungsvermögen fort, wenn die Salze in Wasser gelöst werden. Dieselbe Art von entgegengesetzt asymmetrischer Structur, wie sie bei den Krystallen erscheint, lässt sich also auch bei den Molecülen voraussetzen, und es dürfte daher nicht ungerechtfertigt sein, bei diesen ebenfalls eine schraubenförmige Anordnung der Atome, oder vielmehr von Atomgruppen anzunehmen. Ob in den activen Flüssigkeiten eine circulare Doppelbrechung in der nämlichen Weise wie in den Krystallen stattfindet, ist zwar noch nicht nachgewiesen; einige von Dove[3]) an Zuckerlösung und Terpentinöl angestellte Versuche hatten zu keinem bestimmten Ergebnisse geführt.

---

[1]) Pasteur, Recherches etc. p. 27. — [2]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **24**, 442; **28**, 56; **38**, 437. — [3]) Dove, Pogg. Ann. **110**, 290.

Die verschiedenen optischen Modificationen der Weinsäure lassen sich nun nach Pasteur [1]) in der Weise deuten, dass man in der Rechtsweinsäure eine rechts-, in der Linksweinsäure eine gleich stark nach links geschraubte Atomgruppirung annimmt. Die Inactivität der Traubensäure folgt von selbst, da sie eine Verbindung gleicher Molecüle der beiden ersten Formen ist; aber ausserdem lassen sich bekanntlich noch inactive Modificationen erhalten, welche nicht in Rechts- und Linksweinsäure zerlegbar sind, und bei diesen letzteren muss entweder angenommen werden, dass ihre Structur nicht mehr schraubenförmig, sondern aufgedreht (Pasteur) ist, oder dass ihr Molecül aus zwei Atomgruppen von entgegengesetztem Drehungsvermögen besteht und also eine innere Compensation stattfindet. Die chemische Structur, d. h. die Vertheilung der Anziehungen zwischen den Atomen, ist aber dieselbe wie bei den ersteren Isomeren.

Analoge optische Modificationen hat man noch bei einigen anderen Substanzen beobachtet und es sind diese Fälle in folgender Tabelle zusammengestellt:

Activ		Inactiv	
Rechtsdrehend	Linksdrehend	durch Verbindung gleicher Molecüle der Rechts- und Links-Modification	in Folge anderen räuml. Baues des Molecüls
Rechtsweinsäure	Linksweinsäure	Traubensäure	Mesoweinsäure
Aepfelsäure aus Rechtsweinsäure [2])	natürliche Aepfelsäure	Aepfelsäure aus Traubensäure [2])	Aepfelsäure aus Bernsteinsäure
Laurineencampher	Matricariacampher	Racemcampher [3])	—
Camphersäure aus Laurineencampher	Camphersäure aus Matricariacampher	Paracamphersäure aus Racemcampher oder Lavendelcampher	Mesocamphersäure [4])

Aehnliche Verhältnisse treten noch bei anderen Körpern auf, aber mit dem Unterschiede, dass die beiden entgegengesetzt activen Isomeren ein ungleich starkes Rotationsvermögen zeigen.

---

[1]) Pasteur, Recherches etc. p. 38. — [2]) Bremer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, 1594. — [3]) Chautard, Compt. rend. **38**, 166; **56**, 698. Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. **90**, 251. — [4]) Chautard, Jahresb. f. Chem. 1863, 394. Jungfleisch, Jahresb. f. Chem. 1873, 631. Wreden, Liebig's Ann. **167**, 302.

So sind in einer rechtsdrehenden (+), linksdrehenden (—) und inactiven (0) Form bekannt: Glycose (als Dextrose +, Laevulose —, Glycose aus Rohrzucker durch Erhitzen mit etwas Wasser auf 160° ist 0). Terpene (Australen +, Terebenten —, Tereben 0). Amylalkohol (der aus Linksamylalkohol durch Ueberführung in Amylchlorür und Regeneration dargestellte Alkohol +, Gährungsamylalkohol —, die aus beiden durch Destillation mit Aetzkali erhaltene Modification 0. Le Bel[1]). Balbiano[2]).

Bei vielen Substanzen fehlt noch eine der beiden activen Modificationen, z. B.: Aethylidenmilchsäure (aus Muskelsaft +, durch Gährung oder Synthese 0). Cymol (aus Römisch-Kümmelöl +, synthetische Cymole 0). Mandelsäure (aus Amygdalin —, aus Benzaldehyd 0). Asparaginsäure (aus Asparagin activ, in sauren Lösungen +, Asparaginsäure aus Fumarsäure und Maleïnsäure 0).

Endlich ist bei einigen Körpern die inactive Form noch unbekannt, z. B.: Borneol (als Dryobalanopscampher +, als Blumea- (Ngaï) campher und Krappcampher —). Carvol (aus Kümmelöl und Dillöl +, aus Krauseminzöl —) Flückiger[3]). Eine ganze Anzahl ätherischer Oele existirt in rechts- und linksdrehenden Modificationen.

Bei den optisch verschiedenen Modificationen eines Körpers hat man in Bezug auf andere Eigenschaften in mehreren Fällen ebenfalls gewisse Abweichungen beobachtet. Die Salze der activen Paramilchsäure unterscheiden sich von denjenigen der inactiven Gährungsmilchsäure durch einen ungleichen Krystallwassergehalt und etwas andere Löslichkeitsverhältnisse (Wislicenus). — Die Traubensäure ist schwerer löslich als die activen Weinsäuren. Zwischen der Rechts- und Linksweinsäure zeigt sich, wie Pasteur fand, in ihrem Verhalten gegen nicht active Substanzen gar keine Verschiedenheit; so sind ihre Kalium-, Natrium-, Ammoniumsalze, Brechweinsteine und Tartramide mit Ausnahme des entgegengesetzten Drehungsvermögens und dem Auftreten nicht congruenter Hemiëdrie bei den Krystallen ganz übereinstimmend. Anders ist es dagegen, wenn active Körper auf die beiden Weinsäuren einwirken gelassen werden, wie Asparagin, Chinin, Strychnin, Zucker u. s. w. Findet Vereinigung mit diesen statt, so sind die Verbindungen in der Krystallform, dem specifischen Gewicht, Krystallwassergehalt und in Betreff der mehr oder minder leichten Zersetzbarkeit durch die Wärme von einander verschieden. Rechtsdrehende Weinsäure liefert mit Asparagin eine schön krystallisirende Verbindung, Linksweinsäure nicht. Das linksdrehende saure äpfelsaure Ammoniak vereinigt sich mit dem rechtsdrehenden sauren weinsauren Ammoniak zu einem krystallisirbaren Doppelsalz, mit dem Linksammoniumtartrat nicht. Linksweinsaures Cinchonin ist in Wasser schwerer löslich, als die rechtsweinsaure Verbindung. Das rechts-

[1]) Le Bel, Bull. soc. chim. [2] 25, 545. — [2]) Balbiano, Jahresb. f. Chem. 1876, 348. — [3]) Flückiger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 468.

weinsaure Ammoniak kann durch Einwirkung von Fermenten zersetzt werden, das linksweinsaure Salz erleidet dagegen keine Gährung; man kann daher auf diese Weise Linksweinsäure aus Traubensäure gewinnen u. s. w.[1]). Ein Bild dieser Verhältnisse ergiebt sich nach Pasteur, indem man bedenkt, dass wenn eine rechte und eine linke Schraube durch Holzstücke dringen, deren Fasern gerade Richtung besitzen (inactive Substanz), zwei Systeme derselben Art entstehen; dass dies aber nicht mehr der Fall ist, sowie die Fasern des Holzes selbst schraubenförmig und zwar in beiden Stücken in entgegengesetztem Sinne geordnet sind.

Bei den krystallisirbaren activen Substanzen zeigt sich in den meisten Fällen das Auftreten von nicht congruenten hemiëdrischen Flächen. So hat Pasteur[2]) ausser bei den Weinsäuren, weinsauren Salzen, Tartramiden und Aminsäuren solche noch beobachtet an den Krystallen von saurem äpfelsaurem Kalk und Ammoniak, valeriansaurem und salzsaurem Morphin u. s. w. In anderen Fällen haben sie sich dagegen nicht erhalten lassen, wie z. B. bei dem activen amyläthersehwefelsaurem Baryt[3]). Ferner ist das Vorkommen nicht congruenter Hemiëdrie auch an Krystallen aufgefunden worden, welche kein Drehungsvermögen besitzen, wie beim ameisensauren Strontian und Magnesiumsulfat[4]). Es sind daher die beiden Eigenschaften nicht gesetzmässig aneinander gekettet.

C. Abhängigkeit der optischen Activität von der chemischen Constitution.

§. 14. Hierüber ist zunächst von Hoppe-Seyler[5]), sowie von E. Mulder[6]) auf Grund der Erscheinung, dass das Drehungsvermögen natürlicher organischer Substanzen sich bis zu einem gewissen Grade in ihre Derivate fortpflanzt, die Ansicht geäussert worden, dass die Activität nicht von der Gruppirung sämmtlicher Atome im Molecül, sondern nur von einer bestimmten Anzahl derselben herrühre. Die ursprüngliche Verbindung enthält so ein oder mehrere active Radicale, welche in den Derivaten entweder sich noch unverändert erhalten haben, oder in neue, ebenfalls wirksame Gruppen umgesetzt, oder endlich ganz zerstört worden sind.

In neuester Zeit hat Le Bel[7]), sowie fast gleichzeitig van't Hoff[8]) eine Hypothese aufgestellt, welche der Sache viel näher tritt und indem

---

[1]) Pasteur, Compt. rend. 46, 615. — [2]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 38, 437; 42, 418. Compt. rend. 35, 176. — [3]) Pasteur, Compt. rend. 42, 1259. — [4]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 67. — [5]) Hoppe-Seyler, Journ. f. prakt. Chem. 89, 274. — [6]) Mulder, Zeitschr. f. Chem. 1868, 58. — [7]) Le Bel, Bull. soc. chim. [2] 22, 337 (1874). — [8]) J. H. van't Hoff, Bull. soc. chim. [2] 23, 295 (1875). La chimie dans l'espace, Rotterdam 1875. Die Lagerung der Atome im Raum, Deutsch von F. Herrmann, Braunschweig 1877.

sie direct das Drehungsvermögen mit der Constitutionsformel in Verbindung setzt, für die Chemie von besonderem Interesse ist. Le Bel sprach zuerst die Ansicht aus, dass wenn ein Kohlenstoffatom mit vier unter sich verschiedenen Radicalen verbunden ist, ein Molecül von asymmetrischer Form entstehe und als solches Drehungsvermögen zeigen müsse. Zu der nämlichen Anschauung kam van't Hoff in Folge der von ihm aufgestellten Hypothese über die Lagerung der Atome im Raum, welche betreffs der optischen Activität, namentlich über die Zahl der möglichen activen und inactiven Isomeren, ganz neue Gesichtspunkte eröffnet hat. Bekanntlich beruht dieselbe ganz kurz angedeutet auf folgenden Vorstellungen:

Denkt man sich bei einem dem Typus CR_4 entsprechenden Körper das Kohlenstoffatom in der Mitte und die vier mit demselben verbundenen einfachen oder zusammengesetzten Radicale R an den vier Ecken eines Tetraëders, so wird in dem Falle, wo die vier Radicale alle untereinander verschieden sind, zufolge ungleicher Anziehung jedes derselben in einem anderen Abstande von dem Kohlenstoffatom sich befinden. Eine derartige Combination $CR_1R_2R_3R_4$ entspricht einem irregulären, keine Symmetrieebene mehr besitzenden Tetraëder, und solche können stets in zwei enantiomorphen Formen auftreten. Diese beiden Tetraëder besitzen ferner in Bezug auf eine Axe, welche parallel zu der nämlichen Kante gehen gelassen wird, eine schraubenförmige Gruppirung der vier Ecken, und zwar bei der einen Form mit Windung nach rechts, bei der anderen nach links. Solche mit vier verschiedenen Radicalen verbundene Kohlenstoffatome, welche von van't Hoff als asymmetrische bezeichnet werden, lassen also die Möglichkeit des Auftretens optischer Activität erwarten, wobei zwei Modificationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleicher Stärke erscheinen können.

Bei Substanzen, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und deren Molecül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomgruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Rotationsvermögen haben, ausser einer rechts- und linksactiven Modification noch eine inactive in Folge intramolecularer Compensation möglich sein. Dies ist der Fall bei der Weinsäure (COOH.CHOH)(CHOH.COOH). Nimmt die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome noch mehr zu, so kann durch Addition oder Subtraction der Wirkungen der einzelnen Atomcomplexe eine grössere Zahl von verschiedenen stark activen Modificationen entstehen, wobei aber Gruppen von je zwei derselben immer gleich grosse Rechts- und Linksdrehung zeigen müssen, und endlich ist noch das Auftreten mehrerer inactiver Formen möglich (Körper der Mannitgruppe, Glucosen u. s. w.).

Betrachtet man nun die Formeln derjenigen activen Verbindungen, deren chemische Constitution festgestellt ist, so zeigt sich, dass dieselben in der That stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und dass keine active Substanz namhaft gemacht werden kann, in welcher dieselben fehlen.

Andererseits aber findet man, dass eine grosse Zahl von Körpern existirt, welche asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, aber dennoch kein optisches Drehungsvermögen erkennen lassen, und es fragt sich, wie in solchen Fällen die Abwesenheit desselben zu erklären ist. Nach van't Hoff können hierbei folgende Ursachen auftreten:

1) Bei Körpern mit symmetrischer chemischer Formel die schon erwähnte innere Aufhebung der Drehungen (Erythrit, Dibrombernsteinsäure u. s. w.).

2) Die betreffenden inactiven Substanzen können Verbindungen oder Gemische von zwei mit gleich starkem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen begabten Isomeren sein (Traubensäure), welche man wegen der Analogie ihrer anderen Eigenschaften schwer von einander trennen kann und bis jetzt noch nicht isolirt hat. Bei der künstlichen Bildung eines Körpers mit asymmetrischem Kohlenstoff ist es überhaupt wahrscheinlich, dass stets eine gleiche Anzahl von Molecülen der rechts- und linksdrehenden Modification entstehen.

3) Viele Körper sind bis jetzt entweder noch gar nicht, oder nur ungenügend der optischen Prüfung unterworfen worden, und es kann ihr Drehungsvermögen entweder an und für sich, oder wegen Schwerlöslichkeit so schwach sein, dass man es übersehen hat. (Bei Mannit, welcher früher als inactiv galt, ist erst neulich durch Bouchardat[1]) und Vignon[2]) das Rotationsvermögen nachgewiesen worden.)

Bei dem Interesse, welches die van't Hoff'sche Hypothese besitzt, ist es von Werth, den fraglichen Connex zwischen asymmetrischem Kohlenstoff und optischer Activität an einer möglichst grossen Zahl organischer Verbindungen zu prüfen. Zu diesem Zwecke führe ich nachfolgende Zusammenstellungen von Körpern an, bei welchen jede Gruppe enthält:

a) Eine Reihe activer Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, welche letztere in den Formeln mit *C bezeichnet sind.

b) Denselben nahestehende Verbindungen, welche inactiv sich verhalten und auch keine asymmetrischen Kohlenstoffatome besitzen.

c) Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff, die aber, soviel bekannt, kein Drehungsvermögen zeigen.

Die Schreibweise der Formeln ist so gewählt, dass die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der vier mit den mittleren Kohlenstoffatomen verbundenen Radicale hervortritt.

---

[1]) Bouchardat, Compt. rend. 80, 120; 84, 34. — [2]) Vignon, Compt. rend. 78, 148.

C_3-Gruppe.

Activ.

a) Aethylidenmilchsäure $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CO.OH)$.

Inactiv.

b) Aethylenmilchsäure $(CH_2.OH) - CH_2 - (CO.OH)$.
Propionsäure $(CH_3) - CH_2 - (CO.OH)$.
Glycerin $(CH_2.OH) - CH(OH) - (CH_2.OH)$.
Tartronsäure $(CO.OH) - CH(OH) - (CO.OH)$.
Malonsäure $(CO.OH) - CH_2 - (CO.OH)$.

c) Propylenglycol $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2.OH)$.
Glycerinsäure $(CH_2.OH) - {}^*CH(OH) - (CO.OH)$.
α-Brompropionsäure $(CH_3) - {}^*CHBr - (CO.OH)$.
β-Dibrompropionsäure $(CH_2Br) - {}^*CHBr - (CO.OH)$.
Propylendichlorür $(CH_3) - {}^*CHCl - (CH_2Cl)$.
Propylenchlorhydrin $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2Cl)$.

C_4-Gruppe.

Activ.

a) Weinsäure $(CO.OH) - {}^*CH(OH) - [{}^*CH(OH) - (CO.OH)]$.
Tartramid $(CO.NH_2) - {}^*CH(OH) - [{}^*CH(OH) - (CO.NH_2)]$.
Aepfelsäure $(CO.OH - CH_2) - {}^*CH(OH) - (CO.OH)$.
Malamid $(CO.NH_2 - CH_2) - {}^*CH(OH) - (CO.NH_2)$.
Asparagin $(CO.NH_2 - CH_2) - {}^*CH(NH_2) - (CO.OH)$.
Asparaginsäure $(CO.OH - CH_2) - {}^*CH(NH_2) - (CO.OH)$.

Inactiv.

b) Bernsteinsäure $(CO.OH) - CH_2 - (CH_2 - CO.OH)$.
Normale Buttersäure $(CH_3 - CH_2) - CH_2 - (CO.OH)$.
Isobuttersäure $(CH_3) - CH(CH_3) - (CO.OH)$.
Butyramid $(CH_3 - CH_2) - CH_2 - (CO.NH_2)$.
Fumarsäure $(CO.OH) - CH = (CH - CO.OH)$.

c) Erythrit $(CH_2.OH) - {}^*CH(OH) - [{}^*CH(OH) - (CH_2.OH)]$.
Monobrombernsteins. $(CO.OH) - {}^*CHBr - (CH_2 - CO.OH)$.
Dibrombernsteins. $(CO.OH) - {}^*CHBr - [{}^*CHBr - (CO.OH)]$.
Dimethylbernsteins. $(CO.OH) - {}^*CH(CH_3) - [{}^*CH(CH_3) - CO.OH)]$.
Brenzweinsäure $(CO.OH) - {}^*CH(CH_3) - (CH_2 - CO.OH)$.
Secund. Butylalkohol $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2 - CH_3)$.
β-Butenglycol $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2 - CH_2.OH)$.
α-Hydroxybuttersäure $(CH_3 \cdot CH_2) - {}^*CH(OH) - (CO.OH)$.
β-Hydroxybuttersäure $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2 - CO.OH)$.
Aldol $(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2 - CHO)$.
Chlorbutylaldehyd $(CH_3 - CH_2) - {}^*CHCl - (CHO)$.
N. Butylendibromür $(CH_3 \cdot CH_2) - {}^*CHBr - (CH_2Br)$.

C_5-Gruppe.

Activ.

a) Activer Amylalkohol $(CH_3-CH_2)-{}^*CH(CH_3)-(CH_2.OH)$.
Active Valeriansäure $(CH_3-CH_2)-{}^*CH(CH_3)-(CO.OH)$.
Oxyglutarsäure $(CO.OH-CH_2-CH_2)-{}^*CH(OH)-(CO.OH)$.
Glutaminsäure $(CO.OH-CH_2-CH_2)-{}^*CH(NH_2)-(CO.OH)$.

Inactiv.

b) 1. prim. Isoamylalkohol $(CH_3-CH.CH_3)-CH_2-(CH_2.OH)$.
Tertiärer Isoamylalkohol $(CH_3-C.OH.CH_3)-CH_2-(CH_3)$.
Isovaleriansäure $(CH_3-CH.CH_3)-CH_2-(CO.OH)$.
Oxypyroweinsäure $(CO.OH-CH_2)-CH.(OH)-(CH_2-CO.OH)$.
Citronensäure $(CO.OH-CH_2)-C(OH)(CO.OH)-(CH_2-CO.OH)$.

c) 1. sec. norm. Amylalkohol $(CH_3-CH_2-CH_2)-{}^*CH(OH)-(CH_3)$.
Secund. Isoamylalkohol $(CH_3-CH.CH_3)-{}^*CH(OH)-(CH_3)$.
Isoamylenglycol $(CH_3-CH.CH_3)-{}^*CH(OH)-(CH_2OH)$.
α-Hydroxyisovaleriansäure $(CH_3-CH.CH_3)-{}^*CH(OH)-(CO.OH)$.
Aethomethoxalsäure $(CH_3-CH_2)-{}^*C(OH)(CH_3)-(CO.OH)$.

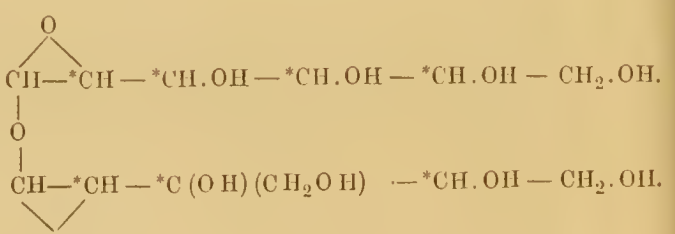
C_6-Gruppe.

Activ.

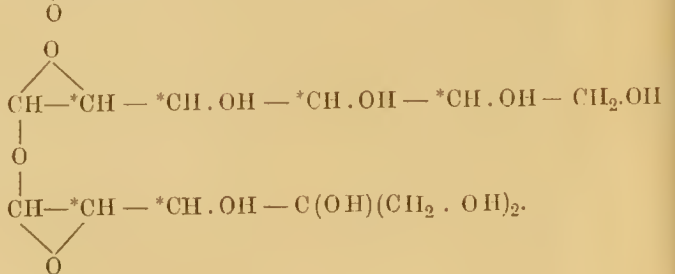
a) Active Capronsäure $(CH_3-CH_2-CH_2)-{}^*CH(CH_3)-(CO.OH)$.
Mannit $CH_2.OH-({}^*CH.OH)_4-CH_2.OH$.
Dextrose $CH_2.OH-({}^*CH.OH)_4-CHO$.
Zuckersäure $CH_2.OH-({}^*CH.OH)_4-CO.OH$.
Dextriu [1]) $CH_2OH-{}^*CH.OH-{}^*CH.OH-{}^*CH-{}^*CH-CHO$ (O)

Anhang:

Rohrzucker [1])



Milchzucker [1])



[1]) Nach Fittig, Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 1871, 288.

Inactiv.

b) Norm. Capronsäure $(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2)-CH_2-(CO.OH)$.
Isocapronsäure $(CH_3)-CH(CH_3)-(CH_2-CH_2-CO.OH)$.
Diäthylessigsäure $(C_2H_5)-CH(C_2H_5)-(CO.OH)$.

c) Methylisopropylessigs. $(CH_3-CH.CH_3)-{}^*CH(CH_3)-(CO.OH)$.
Leucinsäure $(CH_3-CH.CH_3-CH_2)-{}^*CH(OH)-(CO.OH)$.

Was die Körper der C_1- und C_2-Gruppe betrifft, so sind dieselben wohl sämmtlich inactiv, obschon manche asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, wie z. B. folgende:

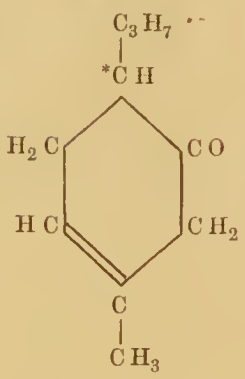
Natriumnitroäthan	${}^*C.H.Na.(NO_2).(CH_3)$.
Aldehydammoniak [1])	${}^*C.H.(OH).(NH_2).(CH_3)$.
Chloralsulfhydrat	${}^*C.H.(OH).(SH).(CH_3)$.
Chloralalkoholat [1])	${}^*C.H.(OH).(CCl_3).(O.C_2H_5)$.
Chloralcyanhydrin	${}^*C.H.(OH).(CCl_3).(CN)$.
Bromglycolsäure	${}^*C.H.(OH).Br.(CO.OH)$.
Wasserstoffsilberfulminat	${}^*CH.Ag.(NO_2).(CN)$.
Aethylidenjodobromid	$CH_3-{}^*C.H.J.Br$.
Aethylidenmethyläthylat	$CH_3-{}^*C.H.(O.CH_3).(O.C_2H_5)$.
Aethylidenchlorüracetat	$CH_3-{}^*C.H.Cl.(O.C_2H_3O)$.
Aethylidenchlorürsulfonsäure	$CH_3-{}^*C.H.Cl.(SO_2H)$.
Aethylidenoxychlorür	$CH_3-{}^*C.H.Cl.(O-{}^*CHCl-CH_3)$.

Bei den aromatischen Substanzen lassen sich ganz ähnliche Verhältnisse auffinden, wie in der Fettgruppe. Inactiv werden alle gewöhnlichen Benzolderivate sein, bei welchen die drei doppelten Bindungen des C_6-Kerns sich erhalten haben, und die demzufolge keinen asymmetrischen Kohlenstoff führen können. Wenn dagegen eine oder mehrere doppelte Bindungen sich lösen, so ist damit die Möglichkeit des Auftretens asymmetrischer Kohlenstoffatome gegeben. Sind solche vorhanden, so zeigen die betreffenden Körper zum Theil Drehungsvermögen, wie z. B. Terpentinöl, Campher, Borneol, Campholsäure, Camphersäure u. s. w., oder es kann ihnen dasselbe aber auch fehlen, wie dies z. B. bei Benzoldichlorid, Benzoltetrachlorid, Dihydrophtalsäure u. s. w. der Fall sein wird. Z. B.:

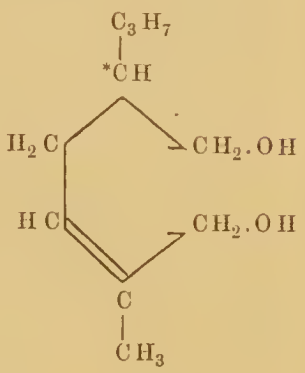
[1]) Bei diesen beiden Körpern habe ich mich überzeugt, dass sehr concentrirte Lösungen derselben in einer Röhre von 1 m Länge keine Ablenkung der Polarisationsebene erkennen liessen. In Betreff der übrigen Substanzen liegen zwar keine Angaben vor, sie sind aber wie alle künstlichen Producte ohne Zweifel inactiv.

a) Activ (mit asymmetrischem C).

Campher

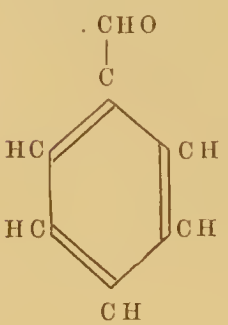


Camphersäure

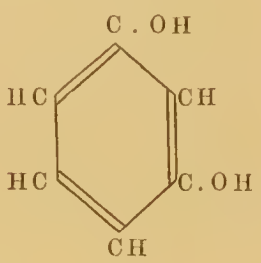


b) Inactiv (ohne asymmetrischen C).

Bittermandelöl

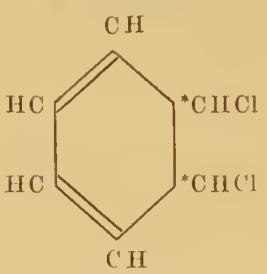


Resorcin

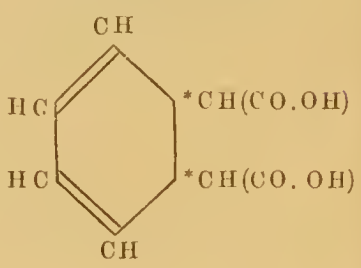


c) Inactiv (mit asymmetrischem C).

Benzoldichlorid

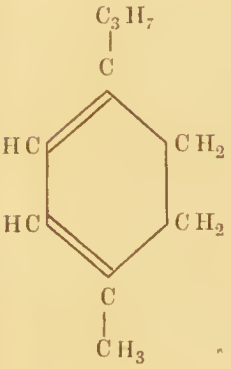


Dihydrophtalsäure

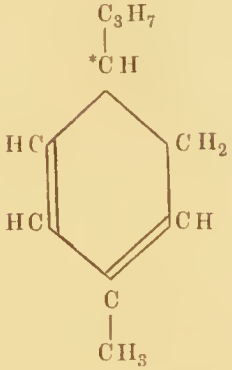


Den activen Terpenen $C_{10}H_{16}$ kann daher von den nachstehenden Formeln nicht die mit I. bezeichnete zukommen, da diese kein asymmetrisches C-Atom enthält, sondern nur entweder die Constitution II. oder III.

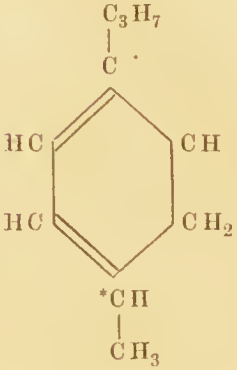
I.



II.



III.



Endlich kann noch asymmetrischer Kohlenstoff in einer Seitenkette vorkommen, und dann hat man abermals zum Theil active, zum Theil inactive Verbindungen. Z. B.:

Activ.

Mandelsäure $(C_6H_5) - {}^*CH(OH) - (CO.OH)$.

Unbestimmt.

Phenylmilchsäure $(C_6H_5.CH_2) - {}^*CH(OH) - (CO.OH)$.
Tropasäure $(C_6H_5) - {}^*CH(CH_2.OH) - (CO.OH)$.

Inactiv.

Benzoin $(C_6H_5.CO) - {}^*CH(OH) - (C_6H_5)$
Zimmtsäuredibromür $(C_6H_5) - {}^*CHBr - [{}^*CHBr - (C_6H_5)]$
Diphenylbernsteinsäure $(C_6H_5) - {}^*CH(CO.OH) - [{}^*CH(CO.OH) - C_6H_5)]$.

Durch Vergleichungen der vorstehenden Art, welche sich leicht noch erweitern liessen, gelangt man in der That zu dem Ergebnisse, dass mit Sicherheit bis jetzt kein Fall nachweisbar ist [1]), welcher der van't Hoff'schen Hypothese und damit folgenden Sätzen widerspricht:

1. Die activen Substanzen enthalten stets ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome.

2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, zeigen kein Drehungsvermögen.

Dagegen lässt sich, wie van't Hoff hervorhebt und wie auch die vorstehenden Beispiele zur Genüge ergeben, nicht umgekehrt der Satz aufstellen: „Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff sind stets activ."

---

[1]) Die von Berthelot (Compt. rend. **63**, 818; **85**, 1191) beobachtete Activität des aus flüssigem Storax erhaltenen Styrols und Metastyrols, $C_6H_5.CH = CH_2$, welcher Körper kein asymmetrisches C-Atom enthält, beruht nach van't Hoff (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 5) auf Beimischung einer anderen Substanz, welche wahrscheinlich der Formel $C_{10}H_{18}O$ entspricht. Ebenso hat sich die vermeintliche Activität des Trimethyläthylstibinjodids als Folge einer Verunreinigung herausgestellt. Le Bel (Bull. soc. chim. **27**, 444).

Es existiren vielmehr zahlreiche Fälle, wo Substanzen trotz asymmetrischer C-Atome dennoch kein Drehungsvermögen besitzen, und hier werden fernere Untersuchungen entscheiden müssen, ob ihre Inactivität sich auf die früher genannten Ursachen zurückführen lässt. Aber selbst wenn dies nicht gelingt und es sich im Weiteren ergeben sollte, dass die Asymmetrie der Kohlenstoffatome nicht die einzige, sondern nur eine der Bedingungen zum Entstehen der Activität ist, würden dennoch die beiden oben genannten Sätze, falls kein widersprechendes Beispiel entdeckt wird, für die Chemie von erheblichem Werthe sein, indem sie nicht nur eine Controle der activen Substanzen erlauben, sondern auch bei Aufstellung der Structurformeln bestimmte Anhaltspunkte abgeben können.

§. 15. *Künstliche Darstellung activer Substanzen.* Die Kohlenstoffverbindungen, bei welchen man optische Activität beobachtet hat, sind sämmtlich Körper, welche entweder unmittelbar im Pflanzen- oder Thierorganismus auftreten oder von denselben durch einfache chemische Zersetzungen abstammen. Manche solcher Substanzen lassen sich künstlich herstellen, aber wenn auch alle chemischen Eigenschaften und somit die Constitution dieser Producte übereinstimmend ist mit derjenigen der natürlichen Verbindungen, zeigt sich immer ein Unterschied in Bezug auf das optische Drehungsvermögen. Die durch directe Synthese aus inactivem Materiale erhaltenen Körper haben sich bis jetzt stets als inactiv erwiesen.

Diese Inactivität der künstlichen Producte kann nach den früheren Erörterungen eine bloss scheinbare, d. h. latente sein, und auf folgenden Ursachen beruhen, welche zugleich die Wege zu der fraglichen Aufhebung derselben andeuten.

1. Bei der künstlichen Bildung entsteht der Wahrscheinlichkeit nach stets eine gleiche Anzahl rechts- und linksactiver Molecüle, welche sich miteinander vermischen oder verbinden, und so optische Neutralität hervorbringen. Ein Fall dieser Art ist von Jungfleisch [1]) nachgewiesen worden, indem es demselben gelang, Aethylen durch die Zwischenproducte Aethylenbromid, Aethylencyanid, Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure in Traubensäure umzuwandeln, welche sich durch Krystallisation ihres Natronammoniaksalzes in Rechts- und Linksweinsäure zerlegen liess. Dies ist bis jetzt das einzige Beispiel einer künstlich dargestellten activen Substanz, wobei aber beachtet werden muss, dass das direct durch die Synthese erhaltene Product, die Traubensäure, kein Drehungsvermögen zeigt [2]).

---

[1]) Jungfleisch, Bull. soc. chim. [2] 19, 194. Compt. rend. 76, 286. — [2]) Pasteur (Compt. rend. 81, 128) lässt diesen Fall nicht gelten; er beharrt darauf, dass bis jetzt noch keine active Substanz aus einer inactiven erzeugt worden sei, und daher das optische Drehungsvermögen noch immer einen bestimmten Unterschied zwischen den natürlichen und den künstlichen organischen Verbindungen bilde.

Da die chemischen und physikalischen Eigenschaften der entgegengesetzt drehenden Modificationen sehr wenig von einander verschieden sein können, so wird die Trennung im Allgemeinen grosse Schwierigkeiten darbieten, und dies noch mehr, wenn nicht blosse mechanische Gemenge, sondern wirkliche chemische Verbindungen der beiden Arten von Molecülen vorliegen, wie es bei der Traubensäure der Fall ist.

Die einzige durch Neutralisation inactive Substanz, die man bis jetzt in die Rechts- und Linksmodification zerlegt hat, ist die Traubensäure, und zwar gelang dies nach folgenden Methoden:

a) Durch Krystallisation des Natronammoniaksalzes und Sortiren der Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen, Pasteur[2]). Dieses Verfahren ist durch Gernez[3]) etwas vereinfacht worden, indem dieser fand, dass aus einer übersättigten Lösung von traubensaurem Natronammoniak bei Berührung mit einem Krystallfragment von rechtsweinsaurem Natronammoniak nur das gleichnamige Salz sich ausscheidet, während linksweinsaures Natronammoniak in Lösung bleibt. Ebenso umgekehrt.

b) Durch Vereinigung der Traubensäure mit einem anderen activen Körper, wobei die Eigenschaften (Löslichkeit) der beiden entstehenden Modificationen ungleich sein können. Löst man Cinchonicin (rechtsdrehend) in Traubensäure, so krystallisirt beim Verdunsten zuerst vorzugsweise linksweinsaures Cinchonicin. Aus einer Lösung von Chinicin (rechtsdrehend) in Traubensäure scheiden sich zuerst Krystalle von rechtsweinsaurem Chinicin ab. Pasteur[3]).

c) Versetzt man eine Lösung von traubensaurem Ammoniak mit Fermenten (Hefeauszug), so verschwindet die Rechtsweinsäure durch Gährung, während linksweinsaures Ammoniak unzersetzt bleibt. Pasteur[4]).

Gemenge von rechts- und linksdrehenden Molecülen entstehen wahrscheinlich bei der synthetischen Darstellung aller asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Körper, deren Molecül nicht aus zwei gleich zusammengesetzten Hälften besteht. So kann dies der Fall sein bei der aus Monobrombernsteinsäure dargestellten Aepfelsäure, $CO.OH - CH_2 - CH.OH - CO.OH$, der Aethylidenmilchsäure, $CH_3 - CH.OH - CO.OH$ aus Propionsäure, der durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Benzaldehyd dargestellten Mandelsäure, $C_6H_5 - CH.OH - CO.OH$ u. s. w. Diese Producte sind alle inactiv, während die Aepfelsäure der Pflanzen, die Aethylidenmilchsäure des Muskelsaftes, und die durch Zersetzung von activem Amygdalin mit Salzsäure dargestellte Mandelsäure trotz gleicher chemischer Constitution Drehungsvermögen

---

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 24, 442; 28, 56; 38, 437. — [2]) Gernez, Liebig's Ann. 143, 376. — [3]) Pasteur, Compt. rend. 37, 162. — [4]) Pasteur, Compt. rend. 46, 615.

zeigen. Versuche zur Zerlegung der inactiven Präparate sind noch nicht angestellt worden.

2. Das durch Synthese entstehende Molecül ist durch innere Compensation inactiv, d. h. es besteht aus zwei gleichen Hälften, welche entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen. In diesem Falle ist möglicherweise zu erwarten, dass die Inactivität verschwindet, wenn man durch chemische Veränderungen die Symmetrie des Molecüls stört. Bei der inactiven nicht zerlegbaren Weinsäure könnte dies z. B. auf die Weise geschehen, dass man dieselbe in benzoweinsaures Aethyl oder auch nur in ein saures Tartrat überführt:

$CO.OH$	$CO.OC_2H_5$	$CO.ONa$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OC_7H_5O$	$CH.OH$
|	|	|
$CH.OH$	$CH.OH$	$CH.OH$
|	|	|
$CO.OH$	$CO.OC_2H_5$	$CO.OH$
Weinsäure	Benzoweinsaures Aethyl	Natriumhydrotartrat

Da die beiden Hälften jetzt ungleich zusammengesetzt sind, so muss das Drehungsvermögen hervortreten. Versuche in dieser Richtung sind indess noch nicht ausgeführt worden, und es wäre möglich, dass auch solche Derivate inactiv bleiben. Dies würde der Fall sein, wenn die Substitution bei der einen Hälfte der vorhandenen Molecüle in der rechtsdrehenden Atomgruppe, bei der anderen in der linksdrehenden vor sich geht, wodurch ein optisch neutrales Gemenge entstehen müsste.

Körper, welche mehrere asymmetrische C-Atome besitzen, können nach den van't Hoff'schen Ansichten durch theilweise innere Compensationen Isomere geben, welche nur noch ein sehr schwaches Drehungsvermögen besitzen. Eine Substanz dieser Art ist der Mannit, $CH_2.OH$ — $(*CH.OH)_4$ — $CH_2.OH$, welcher eine äusserst geringe Drehung nach links zeigt. Führt man denselben in Mannitdichlorhydrin, Mannithexacetat, Mannithexanitrat oder in Mannitan über, so entstehen stark rechtsactive Körper[1]). Bei der Umwandlung in z. B. das Hexanitrat, (Nitromannit), $CH_2.O.NO_2$ — $(*CH.ONO_2)_4$ — $CH_2.O.NO_2$, wird zwar die Symmetrie der chemischen Formel nicht gestört, sondern es scheint hier eine Veränderung der vier asymmetrischen Gruppen in der Weise stattzufinden, dass entweder alle oder wenigstens drei derselben die rechtsdrehende Lagerung annehmen.

Auf diese Weise haben Müntz und Aubin[2]) die durch Erhitzen von Rohrzucker mit etwas Wasser auf 160° entstehende inactive Glucose

[1]) Loir, Jahresb. f. Chem. 1861, 729. Tichanowitsch, Jahresb. 1864, 582. Grange, Jahresb. 1869, 752. Schützenberger, Liebig's Ann. **160**, 94 (1871). Krecke, Arch. Néerland VII. (1872). Vignon, Jahresb. 1874, 884. Bouchardat, Jahresb. 1875, 790 und Compt. rend. **84**, 34 (1877). Müntz und Aubin, Jahresb. 1876, 149 und Ann. chim. phys. [5] **10**, 553 (1877). — [2]) Müntz und Aubin, Ann. chim. phys. [5] **10**, 553.

durch Ueberführung in Mannit (mittelst Natriumamalgam und Wasser) und hierauf in Nitromannit zu einer activen Substanz umgewandelt.

Ebenso nimmt der inactive Dulcit in der Form von Dulcitdiacetat oder Dulcitandiacetat Drehungsvermögen an. Bouchardat [1]).

3. Die erzeugten Producte können ein sehr schwaches Drehungsvermögen besitzen, so dass es, wie z. B. bei Mannit, einer Schicht von 3 bis 4 m bedarf, um die Activität zu constatiren. In diesem Falle kann man sich eines Hülfsmittels bedienen, welches auf der Biot'schen Beobachtung fusst, dass die Drehung der Weinsäure sich durch Zusatz von Borsäure sehr bedeutend erhöht. Ein ähnliches Verhalten ist nämlich auch bei anderen Körpern nachgewiesen worden. So hat Vignon [2]) gezeigt, dass die fast inactiven Mannitlösungen beim Versetzen mit Borax stark rechtsactiv werden. Ferner wird die inactive Glucose nach Müntz und Aubin [3]) durch Zusatz von Natriumsulfat, besonders aber Borax, stark rechtsdrehend; Natriumcarbonat ruft dagegen Linksdrehung hervor. Die Activität organischer Säuren, sowie der Alkaloïde vermehrt sich in den meisten Fällen durch Ueberführung in die Salze, und zwar oft sehr bedeutend. Indess kommt auch die umgekehrte Erscheinung vor, indem z. B. nach Hesse [4]) das salzsaure Laudanin inactiv, die daraus abgeschiedene freie Base linksdrehend ist. Das nämliche Verhalten zeigt das Papaverin.

4. Bei den obigen Fällen ist vorausgesetzt, dass die chemische Structur der synthetischen Verbindungen ganz übereinstimmt mit derjenigen der natürlichen. Finden dagegen Verschiedenheiten statt, so kann selbstverständlich auch ein ungleiches optisches Verhalten auftreten. So ist z. B. das aus Butyraldehyd dargestellte, sich inactiv zeigende Paraconiin nicht eine Imidbase wie das natürliche active Coniin (Schiff [5]) und es wird daher auch die übrige Constitution verschieden sein.

§. 16. *Optisches Verhalten der Derivate activer Körper.* Schon seit Langem hat man die Beobachtung gemacht, dass wenn active Substanzen chemischen Veränderungen unterworfen werden, in den einen Fällen die Derivate noch mit Drehungsvermögen begabt sind, in anderen dagegen nicht. Bewahrt das Molecül seine Constitution, handelt es sich also bloss z. B. um Ueberführung der Säuren in Salze, Ester, Amide u. s. w. oder der Alkaloïde in ihre Verbindungen mit Säuren, so bleibt fast durchgängig die Activität erhalten [6]). Findet dagegen eigentliche chemische Zersetzung statt, so treten active und inactive Derivate auf, und zwar mit scheinbarer Regellosigkeit. Diese letztere verschwindet aber, sowie man die Hypothese des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu Hülfe zieht,

[1]) Bouchardat, Ann. chim. phys. [4] **27**, 68, 145. — [2]) Vignon, Ann. chim. phys. [5] **2**, 433. — [3]) Müntz und Aubin, Ann. chim. phys. [5] **10**, 564. — [4]) Hesse, Liebig's Ann. **176**, 198, 201. — [5]) Schiff, Liebig's Ann. **157**, 352; **166**, 94. — [6]) Ausnahmen bilden Laudanin und Papaverin, welche, wie schon §. 15 erwähnt, im freien Zustande activ, in ihren salzsauren Verbindungen dagegen inactiv sind. (Hesse.)

es ordnen sich dann, wie van't Hoff[1]) gezeigt hat, die Verhältnisse unter folgende einfache Sätze:

1. Das Drehungsvermögen activer Körper erlischt stets in denjenigen Derivaten, welche keine asymmetrischen Kohlenstoffatome mehr enthalten.

Als Belege hierfür lassen sich folgende Beispiele anführen:

1.	Aus activer	Weinsäure und Aepfelsäure	entsteht	inactive	Bernsteinsäure (durch Jodwasserstoff oder Gährung)
2.	„ „	Rohrzucker u. Weinsäure (mit Salpetersäure)	„	„	Oxalsäure
3.	„ „	Weinsäure (mit Phosphorpentachlorid)	„	„	Chlormaleïns.
4.	„ „	Linksäpfelsäure (durch Erhitzen)	„	„	Maleïnsäure u. Fumarsäure
5.	„ „	linksäpfelsaures Ammoniak (durch Erhitzen)	„	„	Fumarimid
6.	„ „	Asparagin (durch Gährung)	„	„	Bernsteins., Maleïns. und Fumarsäure
7.	„ „	Glycose (durch Gährung)	„	„	Aethylalkohol
8.	„ „	Kohlenhydraten (mit Schwefelsäure)	„	„	Furfurol
9.	„ „	Amylalkohol	„	„	Amylwasserstoff, Amylen u. Methylamyl.
10.	„ „	Amygdalin (durch Gährung)	„	„	Bittermandelöl.

In sämmtlichen der obigen Derivate kommen keine asymmetrischen C-Atome vor. Siehe die S. 25 u. f. gegebenen Formeln.

2. Wenn aus einer activen Substanz Derivate entstehen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, so zeigen dieselben in den meisten Fällen noch Drehungsvermögen.

Hierfür folgende Beispiele:

1.	Aus activem	Amylalkohol (durch Oxydation)	entsteht	active	Valeriansäure etc.
2.	„ „	Campher (mit Salpeters.)	„	„	Camphersäure
3.	„ „	Amygdalin (durch Kochen mit Barytwasser)	„	„	Amygdalinsäure
4.	„ „	Amygdalin (mit Salzsäure)	„	„	Mandelsäure
5.	„ „	Asparagin (durch Kochen mit Säuren od. Alkalien)	„	„	Asparaginsäure
6.	„ „	Asparaginsäure (mit salpetriger Säure)	„	„	R.-Aepfelsäure
7.	„ „	Rechtsweinsäure (mit Jodwasserstoff)	„	„	R.-Aepfelsäure

[1]) Van't Hoff, siehe die beiden S. 22 Note 8 genannten Broschüren und Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1620.

8.	Aus	activem	Rohrzucker, Mannit, Glycose (mit Salpeters.)	entsteht	active	Zuckersäure u. Lävulose
9.	„	„	Zuckersäure (mit Salpeters.)	„	„	R.-Weinsäure
10.	„	„	Milchzucker (mit Salpeters.)	„	„	R.-Weinsäure

Anderseits können aber auch Fälle vorkommen, wo das Derivat trotz asymmetrischen Kohlenstoffs doch kein Drehungsvermögen zeigt, wie z. B. in folgenden: (Vergl. die S. 25 u. f. mitgetheilten Formeln).

1.	Aus	activer	Aepfelsäure (mit Bromwasserst.)	entsteht	inactive	Monobrombernsteinsäure
2.	„	„	Rechtsweinsäure (durch Erhitzen)	„	„	Brenzweinsäure
3.	„	„	Lactose (m. Salpeters.)	„	„	Schleimsäure

Eine Umwandlung activer Körper in inactive Isomere findet häufig bei Einwirkung höherer Temperatur statt. Rechtsweinsäure geht beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 160° hauptsächlich in inactive, nicht zerlegbare Weinsäure über, während bei 175° ein Gemenge dieser letzteren mit vorwaltender Traubensäure entsteht. Umgekehrt wird Traubensäure bei 160° in inactive Weinsäure umgewandelt, Jungfleisch [1]). — Rechtscamphersäure mit wenig Wasser auf 170° bis 180° erhitzt, geht in inactive Camphersäure über, Jungfleisch [2]). — Activer Amylalkohol wird durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr inactiv, Le Bel [3]). — Die Verwandlung in die inactive Form tritt bei Gegenwart anderer Stoffe oft viel leichter ein. So büsst der Gährungsamylalkohol schon beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck sein Drehungsvermögen ein, wenn in die Retorte Aetzkali, Aetznatron oder Chlorcalcium gegeben wird, Balbiano [4]). — Active Valeriansäure wird durch nur viertelstündiges Erhitzen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 250° vollkommen inactiv, Erlenmeyer und Hell [5]). — Terpentinöl geht bei wiederholter Behandlung mit $^1/_{20}$ Vol. concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und nachherige Destillation in inactives Tereben über, Riban [6]). — Der Fall der Weinsäure zeigt, dass diese Ueberführungen in inactive Producte wahrscheinlich auf der gleichzeitigen Bildung rechts- und linksdrehender Modificationen und dadurch erfolgender optischer Neutralität beruhen.

Bei Terpentinöl ist eine allmälige Umwandlung der rechtsdrehenden Form in die linksdrehende beobachtet worden. Erhitzt man das Oel in einer mit Rückflusskühler versehenen und mit Kohlensäure gefüllten Retorte unter gewöhnlichem Luftdruck zum Sieden, wobei die Temperatur auf 160° bis 162° steigt, so ändert sich auch nach

---

[1]) Jungfleisch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 985; 1873, 33. — [2]) Jungfleisch, Jahresb. f. Chem. 1873, 631. — [3]) Le Bel, Jahresb. f. Chem. 1876, 347. — [4]) Balbiano, Jahresb. f. Chem. 1876, 348. — [5]) Erlenmeyer und Hell, Liebig's Ann. 160, 302. — [6]) Riban, Jahresb. f. Chem. 1873, 370.

60 Stunden das Rotationsvermögen nicht. Dies geschieht jedoch, sowie im zugeschmolzenen Rohr die Erwärmung über 250° gesteigert wird. Ein englisches rechtsactives Terpentinöl, welches ursprünglich in einer Schicht von 100 mm die Ablenkung $\alpha_j = +18°,6$ gab, nahm durch Einwirkung höherer Temperatur folgende Drehungswinkel an:

Nach	4	stündigem	Erhitzen	auf	250°	betrug $\alpha_j = +15,3°$
Nach weiterem	4	stündigen	„	„	250° bis 260°	„ $\alpha_j = +11,8°$
„ „	60	„	„	„	250° bis 260°	„ $\alpha_j = -8,6°$
„ „	42	„	„		gegen 300°	„ $\alpha_j = -5,6°$.

In einem gewissen Stadium muss daher ein inactives Gemisch von rechts- und linksdrehenden Molecülen vorhanden gewesen sein, Berthelot [1]. Bei dieser Veränderung findet gleichzeitig Polymerisirung statt. Diese letztere tritt schon in der Kälte bei Einwirkung von Antimontrichlorid ein, wodurch z. B. linksdrehendes Terebenten in rechtsactives Tetraterebenten übergeführt wird, Riban [2].

In einigen Fällen entstehen aus einem activen Körper zwei isomere Derivate, welche entgegengesetztes Rotationsvermögen in ungleich starkem Grade besitzen, so dass das zunächst erhaltene Product drehend wirkt: Beim Erhitzen von Mannit auf 150° oder Behandlung desselben mit Salzsäure resultirt ein rechtsdrehendes Gemenge, aus welchem durch Verdunsten krystallisirbares Linksmannitan abgeschieden werden kann, während amorphes Rechtsmannitan in der Mutterlauge bleibt, Bonchardat [3]. Rohrzucker wird bekanntlich durch Einwirkung von Fermenten oder verdünnten Säuren in linksdrehenden Invertzucker übergeführt, welcher sich in Rechtsglycose (Dextrose) und Linksglycose (Lävulose) zerlegen lässt. Erhitzt man dagegen Rohrzucker mit $^1/_{20}$ Thln. Wasser im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Minuten lang auf 160°, so entsteht eine inactive Glycose, welche nicht zerlegbar zu sein scheint, Mitscherlich [4], Müntz und Aubin [4].

Was die Drehungsrichtung der Derivate in Bezug auf diejenige des ursprünglichen Körpers betrifft, so unterliegen die Verhältnisse keiner bestimmten Regel. Meistens zeigen sich die Derivate in demselben Sinne drehend wie die Muttersubstanz, und zwar namentlich dann, wenn keine wesentliche Aenderung in der Constitution des Molecüls stattgefunden hat. Dies ist der Fall beim Uebergang der activen Säuren oder der Alkaloïde in ihre Salze. (Doch kommen auch Ausnahmen vor: Die im freien Zustande linksdrehende Aepfelsäure ist in ihren neutralen Salzen rechtsdrehend, so besonders in dem Antimonammoniumsalz, aus welchem nach dem Ausfällen des Antimons mit Schwefelwasserstoff eine linksdrehende Lösung von saurem äpfelsaurem Ammo-

---

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] 39, 10. — [2]) Riban, Bull. soc. chim. [2] 22, 253. Jahresb. f. Chem. 1874, 451. — [3]) Bouchardat, Jahresb. f. Chem. 1875, 792. — [4]) Mitscherlich, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. I., 337. — [5]) Müntz und Aubin, Ann. chim. phys. [5] 10, 564.

niak entsteht, Pasteur [1]). — Ferner giebt die rechtsdrehende Paramilchsäure ein linksactives Zink- und Calciumsalz, Wislicenus [2]).) — Aber auch bei tiefer greifenden Reactionen bewahrt sich gewöhnlich die Drehungsrichtung: Rechtsweinsäure giebt Rechtsäpfelsäure. — Aus Rechtscampher entsteht Rechtscamphersäure, aus Linkscampher Linkscamphersäure. — Rechts- und Linksborneol geben in gleicher Richtung drehende Campher. — Linksactives Amygdalin liefert linksdrehende Amygdalinsäure und Mandelsäure, Bouchardat [3]).

Anderseits kann aber das Derivat im entgegengesetzten Sinne drehen wie die Muttersubstanz, was z. B. in folgenden Fällen stattfindet: Rechtscamphersäure giebt linksactives Camphersäureanhydrid, Montgolfier [4]). — Rechtsparamilchsäure liefert linksdrehende Esteranhydride, Wislicenus [5]). — Die aus Linksamylalkohol dargestellten activen Amylverbindungen (Amylchlorid, -jodid und -cyanid, Diamyl, Aethylamyl, Amylamin, Amylvalerat, Valeraldehyd, Valeriansäure und Capronsäure) drehen sämmtlich rechts. — Die linksdrehende Santonsäure geht mit nascirendem Wasserstoff in rechtsdrehende Hydrosantonsäure über, Cannizarro [6]). — Linksdrehendes Terebentenchlorhydrat giebt beim Erhitzen mit stearinsaurem Natron linksactives Terecamphen. Durch Sättigen des letzteren mit Chlorwasserstoff entsteht ein rechtsdrehendes Camphenchlorhydrat, aus welchem durch Erhitzen mit Wasser wieder linksactives Camphen, aber von bedeutend schwächerem Drehungsvermögen als das frühere, regenerirt werden kann, Riban [7]). — Der schwach linksactive Mannit liefert Derivate von verschiedener Rotationsrichtung. Davon sind rechtsdrehend: Nitromannit, Mannithexacetat, amorphes Mannitan, Nitromannitan, Mannitantetracetat, Mannitanmonochlorhydrin. Linksdrehend: Mannitdichlorhydrin, krystallisirbares Mannitan, Manniton, Vignon [8]), Bouchardat [9]). — Bei der Oxydation des Rechtscamphers mit Salpetersäure entsteht ausser rechtsactiver Camphersäure und Camphinsäure gleichzeitig noch linksdrehende Camphoronsäure, Montgolfier [10]),

Schliesslich ist noch der merkwürdigen Erscheinung zu erwähnen, dass in einigen Fällen eine active Substanz mit entgegengesetztem Drehungsvermögen auftreten kann, wenn sie in verschiedenen Flüssigkeiten gelöst oder die Lösung mit gewissen Stoffen versetzt wird: Asparagin und Asparaginsäure verhalten sich in alkalischen (natron- oder ammoniakhaltigen) Lösungen linksdrehend, in sauren (salzsäure- oder salpetersäurehaltigen) dagegen rechtsdrehend Pasteur [11]). — Das saure Ammoniaksalz der linksactiven Aepfelsäure

---

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 67. — [2]) Wislicenus, Liebig's Ann. 167, 322. — [3]) Bouchardat, Compt. rend. 19, 1174. — [4]) Montgolfier, Jahresb. f. Chem. 1872, 569. — [5]) Wislicenus, a. a. O. — [6]) Cannizarro, Jahresb. f. Chem. 1876, 619. — [7]) Riban, Bull. soc. chim. [2] 24, 10. — [8]) Vignon, Jahresb. f. Chem. 1874, 885. — [9]) Bouchardat, Jahresb. f. Chem. 1875, 790—792. — [10]) Montgolfier, Jahresb. f. Chem. 1872, 569. — [11]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 67. Jahresb. f. Chem. 1851, 176.

zeigt in wässeriger oder ammoniakalischer Lösung Linksdrehung, in Salpetersäure gelöst entsteht dagegen eine rechtsdrehende Flüssigkeit, Pasteur[1]). — Das Kalksalz der Rechtsweinsäure dreht in wässeriger Lösung rechts, in Salzsäure gelöst links. Umgekehrt wird der linksweinsaure Kalk in salzsaurer Lösung rechtsdrehend, Pasteur[2]). — Eine wässerige Lösung von Mannit, welche an und für sich äusserst schwach nach links dreht, wird durch Zusatz von Alkalien (Aetzkali, Aetznatron, Magnesia, Kalk, Baryt) stärker linksdrehend, bei Gegenwart von Alkalisalzen (Borax, Chlornatrium, Natriumsulfat, Kaliumhydrarsenat) tritt dagegen Rechtsdrehung hervor. Ammoniak wirkt schwach rechtsdrehend, Säuren haben keinen Einfluss, Vignon[3]), Bouchardat[4]), Müntz und Aubin[5]).

Am auffallendsten zeigen sich solche Erscheinungen bei der gewöhnlichen Weinsäure. Dieselbe ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend, im festen Zustande kann sie aber (s. §. 19) Linksdrehung annehmen. Das Rotationsvermögen der Lösungen in Wasser verstärkt sich sehr bedeutend, wenn eine nur kleine Menge Borsäure oder Borax zugesetzt wird; dagegen bewirken Schwefelsäure, Salzsäure und Citronensäure eine Verminderung, ebenso Alkohol und Holzgeist, Biot[6]). Löst man endlich Weinsäure in Essigäther oder Aceton, so entstehen Flüssigkeiten, welche entweder gar keine Ablenkung oder sogar Linksdrehung zeigen; durch Zufügen von nur wenig Wasser werden dieselben aber sofort rechtsactiv. Bei der Aepfelsäure scheinen ähnliche Verhältnisse obzuwalten.

Die obigen Erscheinungen unterscheiden sich von denjenigen, welche die Derivate darbieten dadurch, dass der Wechsel in der Drehungsrichtung nur ein vorübergehender ist und wieder verschwindet, sowie die einwirkenden Stoffe entfernt werden.

Alle diese Verhältnisse sind noch weitern Untersuchungen zu unterwerfen, um ins Klare über dieselben zu kommen.

---

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **31**, 67. Jahresb. f. Chem. 1851, 176. — [2]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] **28**, 56. Jahresb. f. Chem. 1849, 128. — [3]) Vignon, Ann. chim. phys. [5] **2**, 433. Jahresb. f. Chem. 1874, 884. — [4]) Bouchardat, Compt. rend. **80**, 120. Jahresb. f. Chem. 1875, 145. — [5]) Müntz und Aubin, Ann. chim. phys. [5] **10**, 553. Jahresb. f. Chem. 1876, 149. — [6]) Biot, Mém. de l'Acad. **16**, 229.

III.

Physikalische Gesetze der Circularpolarisation.

§. 17. *Abhängigkeit der Drehung von der Dicke der durchstrahlten Schicht.* Die von Biot[1]) im Jahre 1817 hierüber angestellten Versuche haben zunächst bei Quarz zu folgenden Erfahrungssätzen geführt:

1. Der Winkel, um welchen die Polarisationsebene eines Strahls von gegebener Wellenlänge gedreht wird, ist proportional der Dicke der Platte.

2. Rechts- und linksdrehende Bergkrystallplatten lenken bei gleicher Dicke der Schicht die Polarisationsebene um den nämlichen Winkel ab. Lässt man den Strahl durch mehrere Platten gehen, so ist die schliessliche Ablenkung gleich der Summe der Einzeldrehungen, wenn die Platten alle in demselben Sinne wirken, oder gleich der Differenz, im Falle sie entgegengesetztes Rotationsvermögen haben.

Zur Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener activer Krystalle werden nach Biot's Vorschlag die Rotationswinkel stets in Bezug auf eine Plattendicke von 1 mm angegeben.

Bei flüssigen activen Substanzen (z. B. Terpentinöl oder Lösungen fester activer Körper in inactiven Flüssigkeiten) ergeben sich die nämlichen Verhältnisse:

1. Der Drehungswinkel ist proportional der Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitssäule.

2. Wird der Strahl durch verschiedene Flüssigkeitsschichten hindurchgehen gelassen, so ist die beobachtete Ablenkung gleich der Summe oder der Differenz der Einzeldrehungen.

Da das Rotationsvermögen der Flüssigkeiten im Allgemeinen erheblich schwächer ist als das der Krystalle, so hat Biot vorgeschlagen, bei den ersteren die Drehungswinkel stets auf eine Schicht 1 dcm Länge zu beziehen.

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 2, 41.

§. 18. *Abhängigkeit des Drehungswinkels von der Wellenlänge des Strahls. Rotationsdispersion.* Die Drehung, welche die Polarisationsebene verschiedenfarbiger Strahlen beim Durchlaufen einer aetiven Schicht erleidet, ist am kleinsten für rothes, am grössten für violettes Licht, sie nimmt also um so mehr zu, je kleiner die Wellenlänge des Strahls wird. Biot hatte aus seinen Messungen am Quarz den Schluss gezogen, dass die Rotationswinkel α nahezu im umgekehrten Verhältnisse zum Quadrat der Wellenlängen λ stehen, indess hat sich dieses Gesetz durch spätere Beobachtungen nicht bestätigt. Eine Formel von der Form $\alpha = A + \frac{B}{\lambda^2}$, worin A und B zwei Constanten sind, genügt ebenfalls nicht, um die Relation auszudrücken, dagegen hat in neuerer Zeit Boltzmann [1]) nachgewiesen, dass die Gleichung:

$$\alpha = \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

welche, wie die obige, nur zwei Constanten (B, C) enthält und auf der Annahme fusst, dass die Drehung für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge gleich Null sein muss, mit den Beobachtungen in sehr naher Uebereinstimmung steht.

Zur vollständigen Kenntniss des Rotationsvermögens einer Substanz ist es nöthig, die Drehungswinkel für eine Anzahl verschiedener Strahlen von bekannter Wellenlänge zu ermitteln. In möglichster Ausdehnung kann dies aber nur dadurch erreicht werden, dass man die Fraunhofer'schen Linien, d. h. Sonnenlicht, zu Hülfe nimmt und zur Bestimmung der Ablenkungen das von Broch (§§. 61, 62, 63) angegebene Verfahren benutzt. V. v. Lang [2]) hat zu demselben in neuerer Zeit auch künstliche Lichtquellen, nämlich die Strahlen von Lithium, Natrium und Thallium angewandt.

Bei Quarz sind die Drehungswinkel für verschiedene Linien genau bestimmt worden, und zwar durch Broch [3]), Stefan [4]), Soret und Sarasin [5]) und v. Lang [6]). Die nachstehende Tabelle enthält die Beobachtungen von Stefan und v. Lang, nebst den zugehörigen, in Millimetern ausgedrückten Wellenlängen λ:

---

[1]) Boltzmann, Pogg. Ann. Jubelband S. 128. — [2]) v. Lang, Pogg. Ann. **156**, 422. — [3]) Broch, Dove's Repert. d. Phys. **7**, 115. — [4]) Stefan, Sitz.-Ber. d. Wiener Academie **50**. Pogg. Ann. **122**, 631. — [5]) Soret und Sarasin, Pogg. Ann. **157**, 447. — [6]) v. Lang a. a. O.

Strahl	λ	α für 1 mm
B	0,0006871	$15{,}55^0$
C	6560	$17{,}22^0$
D	5888	$21{,}67^0$
E	5269	$27{,}46^0$
F	4860	$32{,}69^0$
G	4309	$42{,}37^0$
H	3967	$50{,}98^0$
.	.	.
Li	0,0006703	$16{,}43^0$
Na	5888	$21{,}64^0$
Th	5346	$25{,}59^0$.

Boltzmann hat aus den obigen Messungen die Dispersionsformel

$$\alpha = \frac{7{,}07018}{10^6 . \lambda^2} + \frac{0{,}14983}{10^{12} . \lambda^4}$$

berechnet, welche von den Beobachtungen nur um hundertstel Grade abweicht.

Für den Strahl D sind von verschiedenen Beobachtern folgende Werthe gefunden worden: Biot $20{,}98^0$, Broch $21{,}67^0 \pm 0{,}11$, Stefan $21{,}67^0$, Wild[1]) $21{,}67^0$, v. Lang $21{,}64^0$ bei der Temperatur $13{,}3^0$, Soret und Sarasin $21{,}80^0$ bei ungefähr 35^0. — Nach Scheibler[2]) ist Quarz von verschiedenen Fundorten, sowie auch von derselben Quelle nicht völlig constant in seinem Drehungsvermögen.

Wie v. Lang nachgewiesen hat, nimmt das Rotationsvermögen des Quarzes mit steigender Temperatur zu und zwar bleibt die relative Aenderung für alle Farben dieselbe. Bei 0^0 ist:

	Li	Na	Th
α_0	$16{,}402^0$	$21{,}597^0$	26,533

und für irgend eine Temperatur t hat man:

$$\alpha_t = \alpha_0 \, (1 + 0{,}000149\, t).$$

Nach neueren Versuchen von Sohncke[3]) ist noch genauer:

$$\alpha_t = \alpha_0 \, (1 + 0{,}0000999\, t + 0{,}000000318\, t^2).$$

Geht man nun zu weiteren Substanzen über, so zeigt sich, dass ausser dem absoluten Werth der Drehungen für die einzelnen Strahlen auch das relative Verhältniss derselben zu einander mehr oder weniger abweichend ist; die Körper haben also eine ungleich starke Rotationsdispersion.

---

[1]) Wild, über ein neues Polaristrobometer u. s. w. Bern 1865, S. 55. — [2]) Scheibler, Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1869, S. 388. — [3]) Sohncke, Wied. Ann. 3, 516.

Nimmt man z. B. folgende Beobachtungen [1]):

			B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Quarz	α	1 mm	15,55°	17,22°	21,67°	27,46°	32,69°	42,37°
Zucker	$[\alpha]$	1 dcm +	47,56	52,70	66,41	84,56	101,18	131,96
Cholalsäure	$[\alpha]$	„ +	28,2	30,1	33,9	44,7	52,7	67,7
Cholesterin	$[\alpha]$	„ —	20,63	25,54	31,59	39,91	48,65	62,37
Terpentinöl	α	„ —	21,5	23,4	29,3	36,8	43,6	55,9
Citronenöl	α	„ +	34,0	37,9	48,5	63,3	77,5	106,0

und berechnet, um wie viel stärker die Strahlen *C D E F G* gedreht werden als der Strahl *B*, so resultirt:

	B	*C*	*D*	*E*	*F*	*G*
Quarz	1	1,11	1,39	1,77	2,10	2,72
Zucker	1	1,11	1,40	1,78	2,13	2,77
Cholalsäure	1	1,07	1,20	1,59	1,87	2,40
Cholesterin	1	1,24	1,53	1,93	2,36	3,02
Terpentinöl	1	1,09	1,36	1,71	2,03	2,60
Citronenöl	1	1,11	1,43	1,86	2,28	3,12

Es ergiebt sich hiernach, dass die Verhältnisse zwischen Quarz und Zucker fast vollständig übereinstimmen, diese beiden Körper also gleiche Rotationsdispersion haben, während die anderen Substanzen entweder stärker oder schwächer zerstreuen als Quarz. Dieser Umstand kommt bei dem Soleil'schen (und Ventzke-Scheibler'schen) Saccharimeter in Betracht, dessen Construction Gleichheit der Dispersion der activen Substanz mit derjenigen des Quarzes fordert. Dies ist aber, so viel bekannt, nur bei Rohrzucker der Fall, andere Substanzen lassen sich daher mit diesem Instrumente nicht genau untersuchen.

In den meisten Fällen ist die Bestimmung der Drehungen für mehrere Farben zu umständlich und man begnügt sich, dieselbe für einen einzigen Strahl festzustellen. Bei dem Polaristrobometer von Wild, sowie den sogenannten Halbschattenapparaten von Jelett, Cornu und Laurent dient als Lichtquelle eine Natriumflamme, sie geben daher den Rotationswinkel für den Strahl *D*. Gebraucht man ein einfaches, nur aus zwei Nicol'schen Prismen bestehendes Polaristrobometer, so ist es zur Erreichung genauer Resultate ebenfalls nöthig, homogenes Licht (Natriumflamme) anzuwenden. Das Soleil'sche Saccharimeter (sowie die optisch gleich gebauten Instrumente von Ventzke, Scheibler und Hoppe-Seyler), bei welchem weisses Licht (Gaslampe) benutzt

[1]) Die Zahlen für Terpentinöl und Citronenöl (bestimmt von Wiedemann, Pogg. Ann. 82, 222) sind die direct für eine Schicht von 1 dcm gefundenen Ablenkungswinkel α. Diejenigen für Rohrzucker (Stefan, Sitzungsber. der Wiener Akad. 52, 486, II. Abth.), wasserfreie Cholalsäure (Hoppe-Seyler, Journ. f. prakt. Chem. 89, 257) und Cholesterin (Lindenmeyer, Journ. f. prakt. Chem. 90, 323) drücken das specifische Rotationsvermögen $[\alpha]$ aus. Bei Cholesterin diente als Lösungsmittel Alkohol, bei Zucker und Cholalsäure Wasser.

rd, liefert die Ablenkung für die sogenannte Uebergangsfarbe d. h. der mplementärfarbe für mittlere gelbe Strahlen, deren Wellenlänge zu gefähr 0,00055 mm angenommen werden kann. Die hierauf bezüghen Drehungswinkel und specifischen Rotationen werden nach Biot's rschlag mit α_j resp. $(\alpha)_j$ (jaune moyen) bezeichnet.

Da die Wellenlänge des mittleren gelben Lichtes kleiner ist als die s an der Grenze zwischen Orange und Gelb liegenden Strahles *D*, so rden die Werthe für α_j stets erheblich grösser als diejenigen für α_D [1]). i Quarz ist z. B. nach Broch $\alpha_D = 21{,}67^0$ und $\alpha_j = 24{,}5^0$, man hat shalb zur gegenseitigen Umrechnung der Drehungswinkel:

$$\alpha_j = \frac{24{,}5}{21{,}67}\alpha_D = 1{,}1306\,\alpha_D \text{ oder annähernd } = {}^9/_8\,\alpha_D;$$

$$\alpha_D = \frac{21{,}67}{24{,}5}\alpha_j = 0{,}8845\,\alpha_j \quad \text{„} \quad \text{„} \quad = {}^8/_9\,\alpha_j.$$

Das Verhältniss von α_D zu α_j ist aber bei den verschiedenen Subanzen wegen ihrer ungleichen Dispersion von einander abweichend. . de Montgolfier [2]) hat dasselbe bei folgenden Substanzen bestimmt:

Quarz (nach Broch)	$\alpha_D : \alpha_j$	=	1 : 1,131
Wässerige Zuckerlösungen	„ „		1 : 1,129
Alkoholische Campherlösungen	„ „		1 : 1,198
Terpentinöl	„ „		1 : 1,243

Nach L. Weiss [3]) ist bei wässerigen Zuckerlösungen mit 5 bis 19 g n 100 CC. das Verhältniss von $\alpha_D : \alpha_j = 1 : 1{,}034$.

Bei allen anderen Körpern kann die Umrechnung der Drehung von inem Strahl auf den anderen nur annähernd geschehen, indem man ihre Rotationsdispersion als übereinstimmend mit einer der obigen Substanzen annimmt.

Da die Uebergangsfarbe keinem scharf bestimmbaren Strahle entspricht, so ist die Anwendung derselben nicht zweckmässig und man hat sie in der neueren Zeit fast vollständig verlassen.

Von Biot sind viele ältere Beobachtungen vorhanden, welche sich uf ein durch Kupferoxydulglas erzeugtes rothes Licht beziehen, dem ungefähr die Brechbarkeit der Fraunhofer'schen Linie *C* zukam. Aus der Angabe, dass dasselbe durch eine 1 mm dicke Quarzplatte um 18,111° gedreht wurde, ergiebt sich nach Wild [4]) seine Wellenlänge zu 0,000635 mm. Das Verhältniss dieses rothen Strahles zu der Uebergangsfarbe giebt Biot [5]) = 23 : 30 an.

[1]) Von manchen Beobachtern sind die Werthe für α_j und α_D als gleichbedeutend genommen worden, auf welche Confusion Montgolfier (Bull. soc. chim. 22, 487) und Riban (ebend. 22, 492) aufmerksam gemacht haben. — [2]) Montgolfier, Bull. soc. chim. 22, 489. — [3]) Weiss, Sitzungsber. d. Wien. Acad. 69, 157, III. Abth. — [4]) Wild, Polaristrobometer S. 35. — [5]) Biot, Mém. de l'Acad. 3, 177.

§. 19. *Anomale Rotationsdispersion.* Während unter normalen Verhältnissen die Ablenkungswinkel mit der Brechbarkeit der Strahlen fortwährend zunehmen, können jedoch auch Ausnahmen vorkommen, und Biot[1]), sowie später Arndtsen[2]) haben eine solche bei wässerigen Lösungen von rechtsdrehender Weinsäure beobachtet. Diese Säure zeigt in beträchtlichem Grade die Eigenschaft, dass ihre specifische Rotation $[\alpha]$ (§. 24) um so grösser wird, je verdünnter die Lösung ist, aus welcher man dieselbe ableitet. Die Vermehrung schreitet mit der Verdünnung vor, und kann durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ ausgedrückt werden, worin q die Gewichtsprocente Wasser in 100 Gew.-Thln. Weinsäurelösung bezeichnet. Arndtsen hat mit Hülfe der Broch'schen Methode bei einer Anzahl Lösungen von verschiedener Concentration die Ablenkungen für die Fraunhofer'schen Linien $CDEbFc$ bei der Temperatur 24° bestimmt und daraus die nachstehenden Werthe für die Constanten A und B der obigen Formel abgeleitet.

	A	B
$[\alpha]_C$	$= +$ 2,748	$+$ 0,09446 q
$[\alpha]_D$	$= +$ 1,950	$+$ 0,13030 q
$[\alpha]_E$	$= +$ 0,153	$+$ 0,17514 q
$[\alpha]_b$	$= -$ 0,832	$+$ 0,19147 q
$[\alpha]_F$	$= -$ 3,598	$+$ 0,23977 q
$[\alpha]_c$	$= -$ 9,657	$+$ 0,31437 q

Berechnet man nun aus diesen Formeln die specifische Rotation für Lösungen mit 10 bis 90 Proc. Weinsäure, so resultiren folgende Zahlen:

In 100 Thln. Lösung		$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_b$	$[\alpha]_F$	$[\alpha]_c$
Wasser q	Weinsäure	roth	gelb	grün	grün	grünblau	blau
90	10	11,25°	13,68°	15,92°	16,40°	17,98°	(18,64)°
80	20	10,30	12,37	14,16	14,49	(15,59)	15,49
70	30	9,36	11,07	12,41	12,57	(13,19)	12,35
60	40	8,42	9,77	10,66	10,66	(10,79)	9,21
50	50	7,47	8,47	(8,91)	8,74	8,39	6,06
40	60	6,53	(7,16)	(7,16)	6,83	5,99	2,92
30	70	5,58	(5,86)	5,41	4,91	3,60	— 0,23
20	80	(4,64)	4,56	3,66	3,00	1,20	— 3,37
10	90	3,69	3,25	1,90	1,08	— 1,20	— 6,51

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass jede Lösung bei einer bestimmten Farbe ein Maximum ihres Drehungsvermögens zeigt (dasselbe ist durch die eingeklammerten Ziffern angegeben). Bei der verdünn-

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **15**, 93. — [2]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3], **54**, 403. Pogg. Ann. **105**, 312.

sten Flüssigkeit mit 10 Proc. Weinsäure fällt das Maximum in normaler Weise auf den brechbarsten Strahl *e*; nimmt nun aber die Concentration zu, so wandert dasselbe allmälig gegen das rothe Ende des Spectrums, und es werden z. B. durch 40 oder 50procentige Lösungen die grünen Strahlen am stärksten abgelenkt. Bei 80 und 90 Proc. Säure tritt sich die Rotationsdispersion vollständig umgekehrt, die Rechtsdrehung ist jetzt für die rothen Strahlen am grössten, sie nimmt dann mit der Brechbarkeit der Farbe ab, und für blaues Licht geht die Ablenkung sogar in Links über. Dasselbe ist endlich der Fall bei der wasserfreien Weinsäure, welche, wie aus den Arndtsen'schen Formeln hervorgeht, für die Strahlen *C D E* Rechtsdrehung, für *b F c* dagegen Linksdrehung und für zwischen *E* und *b* liegendes Licht gar keine Ablenkung zeigen muss. Biot[1]) hat bei gegossenen Platten von Weinsäure solche Erscheinungen in der That beobachten können; ebenso fand Arndtsen[2]), dass die Linksdrehung für stark brechbare Strahlen sich zeigt, wenn concentrirte alkoholische Lösungen der Säure angewandt werden.

Diese Anomalien in der Rotationsdispersion der Weinsäure verschwinden, wenn man die Lösungen auf höhere Temperaturen bringt (Krecke[3]) oder denselben eine kleine Menge Borsäure zufügt (Biot). Ebenso zeigen sie sich nicht mehr bei den weinsauren Salzen.

Aehnliche Verhältnisse lassen sich künstlich herstellen, und zwar durch Mischen von rechts- und linksdrehenden Flüssigkeiten in gewissen Verhältnissen. Biot[4]) hat auf diese Weise eine achromatische Compensation der Drehung für bestimmte Strahlen erreicht.

Was schliesslich die Einwirkung verschiedener Temperatur auf die Rotationsdispersion betrifft, so hat Gernez[5]) gefunden, dass die letztere bei Terpentinöl, Orangenöl, Bigaradenöl und Campher keine Aenderung erfährt, selbst dann nicht, wenn die Substanz durch Erhitzen in den Dampfzustand übergeführt wird.

---

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 28, 351. — [2]) Arndtsen, Ann. chim. phys. [3] 54, 415. — [3]) Krecke, Arch. Néerland Bd. 7 (1872). — [4]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 36. 405. — [5]) Gernez, Ann. de l'école norm. 1, 1.

IV.

Specifisches Drehungsvermögen.

A. Begriff der specifischen Drehung.

§. 20. In den nachfolgenden Erörterungen soll bedeuten:

α der für einen bestimmten Strahl beobachtete Ablenkungswinkel,
l die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,
d die Dichte der drehenden Flüssigkeit,
p die Gewichtsmenge activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),
q die Gewichtsmenge inactiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung,
$c = pd$ die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung (die Concentration).

Um das Drehungsvermögen verschiedener Körper mit einander zu vergleichen, genügt es, wie Biot[1]) zuerst auseinander gesetzt hat, nicht, bloss die für eine Schicht von gleicher Länge (1 dcm) gefundenen Ablenkungswinkel in Betracht zu ziehen. Denkt man sich, dass mehrere active Substanzen, welche an und für sich flüssig sind (z. B. Terpentinöl, Amylalkohol, Nicotin u. s. w.), nach einander in die nämliche Röhre des Polarisationsapparates gebracht werden, so wirken in Folge der verschiedenen Dichtigkeit der Flüssigkeit ganz ungleiche Massen activer Molecüle auf den Strahl ein und man hat daher die Drehungen auf diejenigen zurückzuführen, welche einer gleichen Dichte der Substanzen entsprechen. Wird hierfür die Dichte 1 genommen, so sind demnach die Ablenkungswinkel α der betreffenden Flüssigkeiten durch deren specifische Gewichte d zu dividiren. Den so auf die ideale Dichte 1 und ferner auf die Länge eines Decimeters bezogenen Rotationswinkel einer flüssigen activen Substanz bezeichnet Biot als deren *specifisches Drehungsvermögen* $[\alpha]$, und es berechnet sich dasselbe aus den Messungen von α, l und d durch die Formel:

I. $$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \,.\, d}.$$

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 13, 116 (1835). Ann. chim. phys. [3] 10, 5.

Bezieht man die Dichte der Substanzen auf diejenige des Wassers von 4° als Einheit, so drückt dieselbe das Gewicht von 1 cbcm in Grammen aus, und man kann die specifische Drehung auch als die Ablenkung bezeichnen, welche 1 g activer Substanz erzeugt, wenn dasselbe den Raum eines Cubikcentimeters einnimmt und als eine Säule von 1 dcm Länge auf den Strahl einwirkt. Der Durchmesser der Schicht kommt hierbei nicht in Betracht.

Da nicht nur die Dichte einer activen Flüssigkeit, sondern auch ihre Drehkraft an und für sich durch die Wärme beeinflusst wird, so ist das specifische Rotationsvermögen mit der Temperatur veränderlich und man hat daher bei der Angabe desselben mitzutheilen, bei welchem Thermometergrade α und d bestimmt worden sind. Für die nämliche Temperatur ist aber die specifische Drehung einer reinen flüssigen activen Substanz stets eine constante Zahl.

§. 21. Bei *festen activen Körpern,* welche mit Hülfe eines inactiven und chemisch indifferenten Lösungsmittels in den flüssigen Zustand übergeführt werden müssen, bestimmt sich das specifische Drehungsvermögen auf folgendem Wege: Hat man P Gramme activer Substanz in E Grammen inactiver Flüssigkeit gelöst und ist d die gefundene Dichtigkeit der Lösung, so enthält die letztere in der Volumeinheit (cbcm) $\frac{P}{P+E}d$ Gramme activen Stoff. Ist nun für eine Lösung von diesem Gehalt in einer Röhre von l dcm Länge der Drehungswinkel α beobachtet worden, dann ergiebt sich die Ablenkung für eine Flüssigkeit, welche in 1 cbcm 1 g active Substanz enthält, d. h. die specifische Drehung $[\alpha]$ aus der Proportion:

$$\frac{P}{P+E}d : \frac{\alpha}{l} = 1 : [\alpha],$$

woraus:

$$[\alpha] = \frac{\alpha(P+E)}{l \,.\, P \,.\, d}.$$

Setzt man mit Biot das Verhältniss $\frac{P}{P+E}$, welches die Menge activer Substanz in der Gewichtseinheit Lösung bezeichnet, $= \varepsilon$, so ist:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \,.\, \varepsilon \,.\, d}.$$

Wird endlich der Gehalt an activer Substanz auf 100 Gewichtstheile Lösung bezogen, was der Uebersichtlichkeit der Zahlen wegen bequemer ist und derselbe mit p bezeichnet, so ändert sich selbstverständlich die Formel in:

II. $$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \,.\, p \,.\, d}.$$

Zur Berechnung der specifischen Rotation nach diesen Formeln hat man die Kenntniss der gewichtsprocentischen Zusammensetzung sowie der Dichte der Lösung nothwendig. Diese beiden Bestimmungen lassen

sich auch umgehen, da $pd =$ der Concentration c, d. h. der Anzahl Gramme activer Substanzen in 100 cbcm Lösung ist. Man braucht daher nur eine gewogene Menge K des activen Körpers in einem Messkölbchen von bekanntem Voluminhalt V zu lösen und die Flüssigkeit bis zur Marke zu verdünnen. In diesem Falle ist:

$$[\alpha] = \frac{\alpha V}{l K},$$

oder

III. $$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l c}.$$

Mit solcher Vernachlässigung der Dichtebestimmung der Lösungen sind die specifischen Rotationen einer grossen Zahl von Körpern ermittelt worden, indess ist dieses Verfahren in vielen Fällen durchaus ungenügend. Wie wir in der Folge sehen werden, sind die aus Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen nicht constant, sondern mit der Menge der inactiven Flüssigkeit mehr oder weniger veränderlich, und zwar lässt sich dieser Einfluss berechnen, wenn man die gewichtsprocentische Zusammensetzung der Lösungen kennt; dagegen ist dies nicht möglich, wenn bloss die Concentration ermittelt ist. Stellt man daher die Lösung mit Hülfe eines Messkölbchens dar, so ist es behufs Ableitung von p und d stets nöthig, nach dem Auffüllen bis zur Marke das Gewicht des Inhalts zu bestimmen.

Im Fall die Röhrenlänge in Millimetern angegeben und dieselbe mit L bezeichnet wird, drücken sich die obigen Formeln aus durch:

I. $$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{L \,.\, d},$$

II. $$[\alpha] = \frac{10^4 \,.\, \alpha}{L \,.\, p \,.\, d},$$

III. $$[\alpha] = \frac{10^4 \,.\, \alpha}{L \,.\, c}.$$

§. 22. *Einfluss der Temperatur auf die specifische Drehung.* Bestimmt man die Rotationswinkel einer activen Flüssigkeit bei steigenden Temperaturen, so zeigt sich eine Abnahme desselben [1]). Dies rührt zu-

---

[1]) Beispielsweise bewirkt innerhalb der gewöhnlichen Temperaturgrenzen eine Wärmezunahme um 1^0 folgende Verminderungen des Drehungswinkels, wenn die Länge der Flüssigkeitsröhre 2 dcm beträgt:

Bei	Nicotin	um $0{,}1^0$
„	Terpentinöl	„ $0{,}06^0$
„	Bigaradanöl	„ $0{,}3^0$
„	Pomeranzenöl	„ $0{,}38^0$
„	wässeriger Invertzuckerlösung mit 17 g in 100 cbcm	„ $0{,}22^0$

Die Veränderungen können also ziemlich bedeutende sein, und es ist daher durchaus nöthig, die Temperatur, welche die active Flüssigkeit während der Beobachtung hat, zu bestimmen, sowie dieselbe constant zu halten.

nächst von der gleichzeitigen Verminderung der Dichte her, anderseits hat aber auch die Länge der Röhre etwas zugenommen, wodurch eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne entsteht, welche aber bedeutend schwächer ist, als die erstere. Bei der Berechnung der specifischen Drehung werden diese Einflüsse eliminirt, wenn Dichte und Röhrenlänge [1]) bei dem nämlichen Wärmegrade bestimmt werden, wie der Rotationswinkel, und im Falle dieselben allein ins Spiel treten, muss der Werth für $[\alpha]$ bei allen Temperaturen gleich bleiben. Dies ist nach Tuchschmid [2]) z. B. bei wässerigen Rohrzuckerlösungen der Fall. Bei den meisten Substanzen ändern sich aber Drehungswinkel und Dichte bei steigender Temperatur in ungleichem Grade, so dass eine Zu- oder Abnahme der specifischen Rotation hervortritt. In diesem Falle muss eine Modification des Drehungsvermögens an und für sich, und zwar in Folge durch die Wärme bewirkter intramolecularer Aenderungen, stattfinden. Soviel bis jetzt bekannt, ist die Verminderung die häufiger vorkommende Erscheinung; man hat sie beobachtet bei Invertzucker (Clerget, Tuchschmid), Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinindisulfat, Conchinindisulfat, Thebaïn, santoninsaurem Natron (Hesse), Glutin (De Bary). Am genauesten ist von Gernez [3]) der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die specifische Rotation einiger ätherischer Oele untersucht worden, bei welchem die Abnahme sich durch folgende, von 0° bis 150° gültige Formeln darstellt:

Terpentinöl	$[\alpha]_D = 36{,}61 - 0{,}004437\,t.$
Pomeranzenöl	$[\alpha]_D = 115{,}31 - 0{,}1237\,t - 0{,}000016\,t^2.$
Bigaradenöl	$[\alpha]_D = 118{,}55 - 0{,}1175\,t - 0{,}00216\,t^2.$

Die Verminderung schreitet, wie Gernez fand, noch weiter fort, wenn die Temperatur des Siedepunktes überschritten wird und die Substanzen im Dampfzustand sich befinden. Die Dispersionsverhältnisse werden dagegen durch die Wärme nicht beeinflusst.

Eine Zunahme der specifischen Rotation durch Temperaturerhöhung tritt ein bei fester und gelöster Weinsäure (Biot [4]), Tuchschmid [5]) und zwar für alle Strahlen des Spectrums, bei verschieden concentrirten Lösungen aber in ungleichem Grade. Wie bedeutend bei dieser Substanz die Veränderungen sein können, geht aus folgenden Beobachtungen von Krecke [6]) hervor:

---

[1]) Bei gläsernen Röhren aus der bei gewöhnlicher Temperatur gemessenen Länge mit Zugrundelegung des linearen Ausdehnungscoëfficienten 0,0000085 für 1°. — [2]) Tuchschmid, Journ. f. prakt. Chem. [2] **2**, 235. — [3]) Gernez, Ann. de l'école norm. **1**, 1. — [4]) Biot, Mém. de l'Acad. **16**, 229. — [5]) Tuchschmid, a. a. O. — [6]) Krecke, Arch. Néerland **7**, 97 (1872).

Temperatur	Weinsäure in 100 Gewthln. Lösung		
	40 Proc.	20 Proc.	10 Proc.
0^0	$[\alpha]_D = 5{,}53^0$	$[\alpha]_D = 8{,}66^0$	$[\alpha]_D = 9{,}95^0$
10	7,49	9,96	10,94
20	8,32	11,57	12,25
30	9,62	12,49	13,93
40	11,03	13,65	15,68
50	12,27	15,01	17,11
60	12,63	16,18	18,31
70	13,38	17,16	19,42
80	14,27	18,40	20,72
90	15,91	19,99	22,22
100	17,66	21,48	23,79

Von den weinsauren Salzen zeigt nach Kreeke das neutrale Natrium- und Natriumkaliumtartrat eine schwache Vermehrung, Brechweinstein dagegen eine Verminderung. Endlich ist noch bei Aepfelsäure (Pasteur) und Nicotin (§. 32) eine Zunahme der specifischen Drehung bei steigender Temperatur beobachtet worden.

Bei allen Angaben über specifische Drehung muss somit die Temperatur, bei welcher der Ablenkungswinkel und das specifische Gewicht (resp. die Concentration der Lösungen) bestimmt worden sind, mitgetheilt werden.

B. Abhängigkeit der specifischen Rotation fester Körper von der Natur und der Menge des Lösungsmittels.

§. 23. Der erste Körper, dessen specifische Drehung Biot[1]) (1819) ermittelte, war der Rohrzucker, und hierbei fand er, dass bei gleicher Länge der Röhre die Ablenkungswinkel direct proportional dem Zuckergehalt der Lösungen sich verhielten, somit für $[\alpha]$ immer der nämliche Werth resultirte, gleichgültig, welche Concentration die Flüssigkeit besass. Dasselbe ergab sich bei Mischungen von Terpentinöl und Aether. Biot nahm daher an, dass die Stärke der Drehung einfach im Verhältnisse stehe zu der Anzahl optisch wirksamer Molecüle, welche der Strahl auf seinem Wege durch die Flüssigkeit trifft, und stellte allgemein den Satz auf:

„Wenn ein activer Körper in einer inactiven Flüssigkeit gelöst ist, welche keine chemische Wirkung auf ihn ausübt, so verhält sich die Ab-

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 2, 41 (1819); 13, 39 (1832).

lenkung direct proportional der Quantität activer Substanz in der Volumeinheit Lösung, und man erhält somit die specifische Drehung des Körpers aus der Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha}{l.\varepsilon.d}$." (§. 21.)

Bei der optischen Untersuchung wässeriger Lösungen von Weinsäure fand sodann Biot[1]) 1838, dass für die specifische Rotation dieser Substanz ein um so grösserer Werth sich ergab, je verdünnter die angewandte Lösung war. Dieser Fall wurde lange Zeit als eine Ausnahme betrachtet, bis im Jahre 1852 Biot[2]) mit Hülfe vervollkommneter Polarisationsapparate erkannte, dass auch bei anderen Substanzen solche Erscheinungen auftreten. So zeigte Campher bei steigender Verdünnung seiner Lösungen in Alkohol oder Essigsäure eine Verminderung der specifischen Drehung, Terpentinöl dagegen bei wachsendem Zusatz von Alkohol oder Olivenöl eine Vermehrung, und endlich liess sich auch bei Zucker eine schwache Zunahme mit dem Wassergehalt der Lösung erkennen. Ferner trat ein Einfluss der Natur des Lösungsmittels zu Tage, indem bei Campher verschiedene Werthe für $[\alpha]$ resultirten, je nachdem derselbe in Alkohol oder in der gleichen Gewichtsmenge Essigsäure gelöst wurde. Biot machte daher ausdrücklich darauf aufmerksam, dass allgemein die aus Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen mehr oder weniger veränderliche Zahlen sind und demnach die Rotationserscheinungen sich nicht mehr, wie früher angenommen wurde, als Folge einer einfachen mechanischen Vertheilung der activen Molecüle in dem optisch indifferenten Lösungsmittel auffassen lassen.

Diese Erweiterungen über die Kenntniss der specifischen Drehung blieben indess grösstentheils unbeachtet. Der Umstand, dass bei Rohrzuckerlösungen die Drehungswinkel fast genau proportional der Concentration sich verhalten, demnach aus der beobachteten Ablenkung der Zuckergehalt einer Flüssigkeit abgeleitet werden kann, führte zur Construction der optischen Saccharimeter, welche eine grosse Verbreitung fanden und auch zur Untersuchung anderer Substanzen angewandt wurden. Trotzdem im Jahre 1860 Biot[3]) in einer ausführlichen Abhandlung, welche das Resumé seiner sämmtlichen Arbeiten auf diesem Gebiete enthält, nochmals auf die richtigen Verhältnisse hingewiesen hatte, blieb vielfach die Meinung bestehen, dass sich die activen Substanzen im Wesentlichen alle wie Zucker verhielten; man glaubte somit die optische Prüfung eines Körpers für erledigt, indem man die Ablenkung für irgend eine Lösung desselben ermittelte, daraus mittelst der Formeln:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 100}{l.d.p} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha.100}{l \,.\, c}$$

die specifische Drehung berechnete und die erhaltene Zahl als Constante

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. 15, 93; Ann. chim. phys. [3] 10, 385. — [2]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 36, 257. — [3]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 59, 206.

aufstellte [1]). Auf diese Weise sind sehr viele solcher specifischen Rotationen bestimmt worden, welche meist ohne Angabe der angewandten Concentration sowie des Lösungsmittels sich in den chemischen und physikalischen Lehrbüchern bis zum heutigen Tage fortgeschleppt haben.

Vor einigen Jahren fand Oudemans jun. [2]) von Neuem, dass die specifische Drehung eines Körpers erheblich abweichend ausfallen kann, wenn verschiedene inactive Flüssigkeiten als Lösungsmittel angewandt werden. Hesse [3]) veröffentlichte sodann 1875 eine grosse Zahl von Drehungsbestimmungen, welche sich über 50 feste active Substanzen erstrecken und mit Lösungen von verschiedener Concentration angestellt wurden. Selbst bei nur geringer Variation der letzteren (zwischen 1 und 10 g Substanz in 100 ccbm) zeigten fast alle Körper wesentliche Abweichungen in ihrer specifischen Rotation, und zwar fast durchweg eine Abnahme bei steigendem Gehalt an activem Stoff. Noch viel grössere Differenzen, und zwar bis über 50° betragend, ergaben sich bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel.

§. 24. Dass solche aus einzelnen Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen bei den meisten Körpern an und für sich gar keinen Werth besitzen, ist durch zahlreiche Beobachtungen, namentlich diejenigen Hesse's, endgültig entschieden. Biot [4]) hat indess schon vor langer Zeit bei seinen Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Weinsäure den Weg angegeben, auf welchem man Bedeutung in diese veränderlichen Zahlen bringen kann, und zwar führen zu demselben folgende Erörterungen:

Bei flüssigen activen Substanzen lässt sich ihre specifische Rotation direct bestimmen und es stellt dieselbe für eine gegebene Temperatur eine constante Zahl dar. Mischt man nun einen solchen Körper, z. B. Terpentinöl, in verschiedenen Verhältnissen mit einer indifferenten Flüssigkeit (Alkohol) und berechnet aus Gehalt, Dichte und Ablenkungswinkel der Lösung die specifische Rotation, so resultiren dafür Werthe, welche von dem für die reine Substanz gefundenen mehr oder minder stark abweichen. Es erleidet also das ursprüngliche specifische Drehungsvermögen des Körpers durch die Gegenwart inactiver Molecüle Veränderungen, und zwar zeigen, wie schon angeführt, die meisten activen Substanzen bei steigendem Procentgehalt an Lösungsmitteln eine Vermehrung, in selteneren Fällen dagegen eine Abnahme der specifischen Rotation [5]).

---

[1]) Vgl. z. B. Lehrb. d. phys. u. theoret. Chem. von Buff, Kopp und Zamminer, S. 387. — [2]) Oudemans, Pogg. Ann. **148**, 337; Liebig's Annalen **166**, 65. — [3]) Hesse, Liebig's Ann. **176**, 89, 189. — [4]) Biot, Mém de l'Acad. **15**, 205 (1838); **16**, 254; Ann. chim. phys. [3] **10**, 385; **28**, 215; **36**, 257; **59**, 219. — [5]) Direct würde sich diese Erscheinung mit Hülfe eines vertical aufgestellten Polarisationsapparates, dessen Flüssigkeitsröhre oben offen sein soll, wahrnehmen lassen. Hat man in die Röhre z. B. 1 cm hoch Terpentinöl gegossen und die dadurch erzeugte Ablenkung beobachtet, so wird, wenn jetzt nach und nach steigende Mengen von Alkohol zugesetzt werden, ein immer stärkerer Drehungs-

Ist der active Körper fest, lässt sich derselbe also nur in Lösung untersuchen, so erhält man wieder je nach der Zusammensetzung der letzteren für $[\alpha]$ verschiedene Zahlen, welche nun nicht die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanz ausdrücken werden, sondern einen durch Einfluss der inactiven Flüssigkeit veränderten Werth, von welchem es ganz unbekannt ist, wieweit derselbe von dem ersteren abweicht.

Hat man als Lösungsmittel eine reine homogene Flüssigkeit angewandt, so dass nur indifferente Molecüle ein und derselben Art auf diejenigen des activen Körpers einwirken, so lässt sich die Veränderlichkeit der specifischen Rotation am besten bei graphischer Darstellung übersehen, indem man in ein Coordinatennetz die Procentmengen an inactivem Lösungsmittel (q) als Abscissen und die entsprechenden Werthe für $[\alpha]$ als Ordinaten einträgt. Die Zu- oder Abnahme der specifischen Drehung stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional mit q vor und kann somit durch die Formel

I. $$[\alpha] = A + Bq$$

ausgedrückt werden, deren Constanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In anderen Fällen erhält man dagegen eine Curve, welche gewöhnlich ein Stück einer Parabel oder Hyperbel bildet und dann lässt sich die Abhängigkeit der specifischen Drehung von q durch einen Ausdruck von der Form:

II. $$[\alpha] = A + Bq + Cq^2 \text{ oder } [\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$$ [1])

oder durch eine andere Gleichung mit mehreren Constanten darstellen.

---

winkel sich ergeben. Die Zahl der activen Molecüle bleibt hierbei die nämliche, sie werden nur auf eine längere Schicht vertheilt. Bei Anwendung von Nicotin und allmäliges Verdünnen desselben mit Wasser würde der ursprüngliche Rotationswinkel immer mehr abnehmen.

[1]) Die drei Constanten $A\,B\,C$ der Formel $[\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$ lassen sich nach Biot (Ann. chim. phys. [3] **11**, 96, §. 69) auf folgendem Wege berechnen, wenn für drei Lösungen mit $q_1\,q_2\,q_3$ Procentgehalt an inactivem Bestandtheil die zugehörigen specifischen Drehungen $[\alpha]_1\,[\alpha]_2\,[\alpha]_3$ bestimmt worden sind.

Setzt man:

$$A + B = a, \quad B\,C = b, \quad C = c,$$

so ergeben sich die Grössen a und c aus den zwei Gleichungen:

$$\{[\alpha]_2\,q_2 - [\alpha]_1\,q_1\} + \{[\alpha]_2 - [\alpha]_1\}\,c - \{q_2 - q_1\}\,a = 0$$
$$\{[\alpha]_3\,q_3 - [\alpha]_1\,q_1\} + \{[\alpha]_3 - [\alpha]_1\}\,c - \{q_3 - q_1\}\,a = 0$$

und sodann b aus jeder der drei folgenden Gleichungen:

$$\{[\alpha]_1 - a\}\,\{q_1 + c\} = -b$$
$$\{[\alpha]_2 - a\}\,\{q_2 + c\} = -b$$
$$\{[\alpha]_3 - a\}\,\{q_3 + c\} = -b.$$

Schliesslich ist:

In diesen Formeln drückt A die specifische Rotation der reinen Substanz aus und die Werthe für B (Formel I) oder B und C (Formel II) stellen die Zu- oder Abnahme dar, welche A durch die Einwirkung von 1 Proc. inactiven Lösungsmittels erleidet.

Ist $q = 0$, so hat man demnach die specifische Drehung der reinen Substanz; wird dagegen in den Gleichungen I oder II $q = 100$ gesetzt, so resultirt für $[\alpha]$ ein Werth, welcher als die specifische Rotation des activen Körpers bei unendlich grosser Verdünnung angesehen werden kann. Nimmt man an, dass in dem Falle $q = 100$ die active Substanz vollständig verschwunden ist und die Flüssigkeit bloss aus dem inactiven Lösungsmittel allein besteht, so muss das Drehungsvermögen Null werden. Dies lässt sich nach Biot[1]) ebenfalls aus den obigen Ausdrücken ableiten, wenn man dieselben gleichsetzt mit der Formel: $[\alpha] = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, d \,.\, p}$, welche die aus den unmittelbar beobachteten Ablenkungswinkeln α berechnete specifische Rotation ausdrückt. Führt man in der letzteren statt p, da $p + q = 100$ ist, den Werth $100 - q$ ein und setzt z. B. unter Benutzung von Gleichung I:

$$\frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, d\,(100 - q)} = A + B\,q,$$

so folgt:

$$\alpha = l \,.\, d\left[A + \left(B - \frac{A}{100}\right)q - \frac{B}{100}\,q^2\right].$$

Setzt man in dieser Gleichung $q = 100$, so wird $\alpha = 0$, d. h. das Drehungsvermögen ist verschwunden. Wird $q = 0$ genommen, so folgt $\alpha = l \,.\, d \,.\, A$, d. h. der Drehungswinkel, welchen eine 1 dem lange Schicht der reinen Substanz von der Dichtigkeit d bewirkt. Da hierbei $\frac{\alpha}{l \,.\, d} = [\alpha]$, so hat man $[\alpha] = A$, somit die specifische Rotation der reinen activen Verbindung.

Bei flüssigen activen Körpern, welche sich in allen Verhältnissen mit einer indifferenten Flüssigkeit mischen lassen, kann man die Ver-

---

$$a - \frac{b}{c} = A, \qquad \frac{b}{c} = B, \qquad c = C.$$

Biot bringt die Gleichung

$$[\alpha] = A + \frac{B\,q}{C + q}$$

auch in die Form:

$$[\alpha] = A + \frac{B'\,q}{1 + C'\,q}, \text{ worin } B' = \frac{B}{C} \text{ und } C' = \frac{1}{C}.$$

Statt q kann in die obigen Formeln selbstverständlich auch p eingeführt werden.

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **10**, 399, §. 59; **59**, 224, §. 15.

änderungen der ursprünglichen specifischen Rotation bis zu den verdünntesten Lösungen durch Versuche bestimmen und also die vollständige Curve von $q = 0$ bis nahezu $q = 100$ construiren. Berechnet man in diesem Falle aus einer Anzahl von Lösungen die Constante A, so muss hierfür ein Werth resultiren, welcher um so genauer mit der wirklichen specifischen Drehung der reinen Substanz übereinstimmt, ein je grösseres Stück der Curve die ausgeführten Beobachtungen umfassen und je näher dasselbe der Abscisse $q = 0$ zurückt, d. h. also stärkeren Concentrationen entspricht.

Wenn der active Körper fest ist, so lässt sich dessen ursprüngliche specifische Drehung nicht direct bestimmen und man kann hierbei je nach den Löslichkeitsverhältnissen der Substanz nur ein mehr oder weniger grosses Stück der Curve feststellen, welches erst in gewisser Entfernung vom Nullpunkt des Coordinatensystems beginnt. Berechnet man aus den vorhandenen Beobachtungen die Constanten der Formeln I oder II, so werden die erhaltenen Werthe nur streng dienen können zur Interpolation innerhalb der Verdünnungsgrenzen, welche die zu den Versuchen benutzten Lösungen besessen hatten.

Es fragt sich nun, wie weit man in diesem Falle berechtigt ist, den für die Constante A erhaltenen Werth als die specifische Drehung der reinen Substanz anzusehen. Die Extrapolation, welche man hierbei begeht, wird zulässig sein, wenn die Aenderung der specifischen Rotation sich durch eine gerade Linie, also durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellt. Bildet sie dagegen eine Curve, so wird das berechnete A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ (oder einer anderen) um so unsicherer die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanz darstellen, je kleiner das Stück der Curve ist, welches man ermitteln konnte. Es hängt also von der grösseren oder geringeren Löslichkeit des activen Körpers ab, wie weit dieses Ziel erreichbar ist. Lassen sich von demselben nur verdünnte Lösungen darstellen und zeigt sich zugleich, dass die Zu- oder Abnahmen in den Werthen für $[\alpha]$ nicht proportional mit q fortschreiten, so wird in diesem Falle gar keine Hoffnung vorhanden sein, zur Kenntniss der specifischen Drehung der reinen Substanz zu gelangen.

§. 25. Führt man in die Formeln I. und II. statt q den Gehalt an activer Substanz in 100 Gewthln. Lösung $= p$ ein, so drückt dann die Constante A die specifische Rotation bei unendlich grosser Verdünnung aus und die Drehung des reinen Körpers resultirt, wenn $p = 100$ gesetzt wird. Die Anwendung von q (oder nach Biot's Bezeichnungsweise des Gehaltes an inactiver Flüssigkeit in 1 Gewthl. Lösung $= c$) ist aber nach den obigen Darlegungen vorzuziehen.

Bei der Ermittelung des Drehungsvermögens nach der Formel $[\alpha] = \frac{\alpha V}{l \,.\, K} = \frac{\alpha \,.\, 100}{l \,.\, c}$ (§. 21) wird die Bestimmung der specifischen Gewichte der Lösungen unterlassen und bloss deren Concentration c mit

Hülfe eines Kölbchens von bekanntem Voluminhalt festgestellt. Aendert man dann die obigen Gleichungen I und II in $[\alpha] = A + Bc$ und $A + Bc + Cc^2$ um und setzt $c = 100$, so resultirt die specifische Drehung für eine Flüssigkeit, welche in 100 cbcm 100 g active Substanz enthält. Dies würde aber nur dann den reinen Körper repräsentiren, wenn die Dichtigkeit desselben $= 1$ wäre; ist sie, wie es immer der Fall sein wird, eine andere $= \delta$, so müsste für c der Werth $100\,\delta$ eingesetzt werden. Dieser Bedingung lässt sich aber nur sehr selten und auch dann nicht mit Sicherheit genügen, da sie die Kenntniss des specifischen Gewichts der activen Substanz in einem unbekannten amorphen Zustand voraussetzt; es sind daher alle Angaben von specifischen Drehungen, welchen bloss die Concentration der Lösungen beigefügt ist und das specifische Gewicht oder die gewichtsprocentische Zusammensetzung fehlt, für die Berechnung der Rotation der reinen Substanzen nicht zu verwenden.

§. 26. Wirken auf einen activen Körper zwei verschiedene Arten von activer Molecüle, setzt man also zu demselben ausser dem Lösungsmittel noch eine andere Substanz, oder löst ihn in einem Gemenge von zwei Flüssigkeiten, so complicirt sich der Vorgang ungemein. Es erleidet dann die ursprüngliche specifische Drehung des Körpers durch jeden der beiden inactiven Stoffe eine Veränderung, welche zugleich für jedes Mischungsverhältniss der drei Bestandtheile eine andere ist. Man muss in diesem Falle mehrere Serien von Lösungen darstellen, derart, dass jede derselben den activen Körper nebst einem der beiden inactiven in einem constanten Gewichtsverhältniss enthält, während die Menge des zweiten inactiven Stoffs variirt.

Biot[1]) hat in dieser Weise die gleichzeitige Einwirkung von Wasser und Borsäure auf die rechtsdrehende Weinsäure untersucht. Durch jede der ersteren Substanzen allein, also 1. durch Schmelzen von Weinsäure mit steigenden Mengen von Borsäure zu Gläsern, und 2. durch Lösen von Weinsäure in zunehmenden Quantitäten Wasser, erhöht sich die specifische Drehung. Dasselbe tritt ein, wenn ein Gemenge der beiden Säuren mit Wasser in Berührung gebracht wird und zwar hängt hier die Vermehrung der Rotation der activen Substanz von folgenden zwei Umständen ab: 1. von dem Verhältniss zwischen Weinsäure und Borsäure. Die letztere wirkt verstärkend, indem sie mit der Weinsäure eine lose Verbindung [$H_3BO_3 + 2\,C_4H_6O_6$ nach Dubrunfaut[2])] von höherem Drehungsvermögen eingeht. Wird das Verhältniss zwischen Weinsäure und Wasser constant gehalten, so lässt sich die Vermehrung, welche die specifische Rotation der ersteren bei Zusatz verschiedener Mengen Borsäure (β Gewthle. in 1 Gewthl. Lösung) erleidet, durch die Formel:

---

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] **11**, 82; **29**, 341, 430; **59**, 229. — [2]) Dubrunfaut, Compt. rend. **42**, 112.

$$[\alpha] = A + \frac{B\beta}{\beta + C}$$

ausdrücken, deren drei Constanten $A\,B\,C$ aus einer Anzahl von Versuchen zu berechnen sind. — 2. von der Menge Wasser. Dasselbe wirkt einestheils als solches erhöhend auf die Rotation der Weinsäure, auf der anderen Seite veranlasst es Zerlegung der Borsäureweinsäureverbindung und dadurch eine Abnahme des Drehungsvermögens. Die Versuche ergaben, dass so lange eine Mischung auf 1 Thl. Weinsäure weniger als 0,088 Thle. Borsäure enthält, sich die Rotation bei Zusatz von steigenden Wassermengen immer mehr erhöht. Ist das Verhältniss zwischen Weinsäure und Borsäure gerade 1 : 0,088, so bleibt die specifische Drehung bei jeder Verdünnung die nämliche, weil dann in Folge des fortschreitenden Zerfallens der Verbindung die Activität in demselben Grade geschwächt wird, als sie sich durch den Einfluss der vermehrten Wassermenge auf die freie Weinsäure verstärkt. Enthält endlich die Mischung auf 1 Thl. Weinsäure mehr als 0,088 Thle. Borsäure, so überwiegt die erstere Wirkung und die beobachtete Rotation sinkt bei steigendem Wasserzusatz. Im Allgemeinen lassen sich in diesen Fällen die Veränderungen durch die Formel $[\alpha] = A + Bq$ darstellen, worin q die Wassermenge in der Gewichtseinheit Mischung bezeichnet. Variirt man alle drei Bestandtheile, so ergiebt sich für gewisse Gewichtsmengen ein Maximum der Drehung. Die umfangreichen diesen Gegenstand betreffenden Abhandlungen Biot's lassen ersehen, welche Mühe erforderlich ist, um bei solchen ternären Systemen richtige Einsicht in die Rotationserscheinungen zu erhalten.

Aehnliche verwickelte Verhältnisse zeigen sich, wenn man z. B. Alkaloïde in wechselnden Mengen von Säuren und Wasser, oder in verschieden zusammengesetzten Gemischen von Alkohol und Chloroform löst (Oudemans jun. [1]). Die Veränderungen der specifischen Drehung werden hierbei gänzlich unklar und es können Curven auftreten, welche an irgend einer Stelle ein Maximum besitzen.

Bei den Untersuchungen über Drehungsvermögen ist es daher durchaus nöthig, die Lösungsmittel stets in möglichst reinem Zustande anzuwenden, oder wenigstens bei Benutzung von Gemengen, wie z. B. wasserhaltigem Alkohol, die Zusammensetzung derselben völlig constant zu halten.

§. 27. Eine Veränderung der specifischen Rotation eigenthümlicher Art zeigt sich bei krystallisirtem Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, sowie den nach der Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ zusammengesetzten Glycosen (Honigzucker, Traubenzucker, Stärkezucker und den aus Glycosiden, wie Salicin, Amygdalin und Phloridzin, abgespaltenen Zuckern). Wird die frisch dargestellte wässerige Lösung dieser Körper in den Polarisations-

[1]) Oudemans, Liebig's Ann. 182, 51; 166, 70.

apparat gebracht, so beobachtet man, dass die anfängliche Drehung sich während einer gewissen Zeitdauer immer mehr vermindert, schliesslich aber constant bleibt. Die Abnahme beginnt sofort nach dem Auflösen, und die Beobachtung muss daher rasch geschehen, wenn man das Maximum der Rotation einigermaassen sicher bestimmen will. Bei gewöhnlicher Temperatur hört die Verminderung nach Verfluss von etwa 24 Stunden auf, durch Erwärmen wird sie sehr beschleunigt und ist beim Kochen schon nach wenigen Minuten beendigt. In der Kälte geht sie dagegen langsam vor sich, ebenso bei Zusatz von Alkohol, Holzgeist oder Säuren.

Wie bedeutend diese Aenderungen sein können, geht z. B. aus folgenden Versuchen von Hesse[1]) hervor:

	Gehalt in 100 cbcm Lösung	Länge der Röhre	Drehungswinkel	Specif. Drehung $[\alpha]_D$
Milchzucker (rechtsdrehend)				
Anfänglich beobachtete Drehung . .	2 g	220 mm	$3{,}55^0$	$80{,}68^0$
Nach dem Constantwerden der Drehung	2 „	220 „	2,36	53,63
Honigzucker (rechtsdrehend)				
Anfänglich beobachtete Drehung . .	6 „	200 „	10,92	91,00
Nach dem Constantwerden der Drehung	6 „	200 „	5,59	46,58

Da die anfänglich beobachtete Drehung ungefähr doppelt so hoch ist als die constant gewordene, hat man die Erscheinung mit dem Namen Birotation bezeichnet.

Wie Dubrunfaut, Erdmann und Béchamp[2]) nachgewiesen haben, hängt die Erscheinung damit zusammen, dass diese Zuckerarten in zwei verschiedenen Modificationen auftreten können, einer krystallinischen und einer amorphen, welch' letztere durch Schmelzen entsteht. Nur die krystallinische Form zeigt anfänglich das hohe Drehungsvermögen, die amorphe giebt sogleich das niedrige und es muss daher die erste, wenn sie in Lösung sich befindet, allmälig in die zweite übergehen. Die hohe Rotation wird vielleicht dadurch bewirkt, dass nach dem Lösen der Krystalle anfänglich noch Molecülgruppen von activem Bau (Krystallmolecüle) in der Flüssigkeit sich befinden, und so zu der Wirkung

[1]) Hesse, Ann. d. Chem. **176**, 99 u. 105. — [2]) Dubrunfaut, Erdmann u. Béchamp, Jahresb. f. Chem. 1855, 671; 1856, 639.

der Einzelmolecüle auch noch die Krystalldrehung hinzukommt. Die Krystallmolecüle zerfallen aber allmälig und es bleibt schliesslich die constante moleculare Rotation übrig.

Auch die im rhombischen System krystallisirende Verbindung von Traubenzucker mit Chlornatrium, $2\,C_6H_{12}O_6\,.\,NaCl + H_2O$, zeigt nach dem Lösen zuerst das Auftreten der Birotation, Pasteur[1]).

Bei anderen Substanzen ist eine solche Abnahme der Drehung bis jetzt nicht beobachtet worden.

§. 28. Aus der Veränderlichkeit der specifischen Drehung gelöster Körper geht hervor, dass nicht, wie man früher glaubte, eine vollständige Indifferenz der inactiven Molecüle gegen die activen herrscht, sondern dass gewisse Einwirkungen stattfinden, und es fragt sich, wie man sich diese denken soll. Biot meint, dass das Rotationsvermögen einer Substanz entweder durch eine Aenderung ihrer ursprünglichen chemischen Constitution modificirt wird, oder wenn diese die nämliche bleibt, dadurch, dass sich das gesammte Lösungsmittel in den activen Stoff unter Bildung variabel zusammengesetzter Molecülgruppen theilt, welche von dem letzteren Drehungsvermögen erhalten haben und die nun die thätigen Elemente der Masse bilden.

Es ist denkbar, dass wenn zwischen die Molecüle einer activen Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung auf einander ausüben, andere Molecüle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersteren hervorgebracht wird und zwar in der Weise, dass in jedem Molecül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raum, sowie die Art der Atombewegungen sich ändert. Damit wird auch die Dissymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Activität bedingt, modificirt, und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inactiven Molecüle zunimmt. Löst man den activen Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende specifische Drehung ergeben, da jede Art von Molecülen mit anderer Anziehung einwirkt. Eine Uebertragung der Rotationskraft von den activen Molecülen auf eine Anzahl mit denselben verbundener inactiver, wie dies Biot als zweite Möglichkeit angenommen hat, lässt sich nicht vorstellen.

An eine Aenderung der eigentlichen chemischen Constitution ist bei Lösungen der in Rede stehenden Art (Terpentinöl in Alkohol, Zucker in Wasser u. s. w.) nicht zu denken. Nimmt man eine solche absichtlich durch Zusatz chemisch wirkender Stoffe vor, so findet der grosse Unterschied statt, dass jetzt eine bleibende Modification der Drehung eintritt, während die obigen Erscheinungen nur vorübergehende sind, und die Körper wieder ihre ursprüngliche Rotation annehmen, sowie man die in-

[1]) Pasteur, Ann. chim. phys. [3] 31, 95.

active Substanz entfernt. Jedenfalls deuten die Veränderungen der optischen Drehung auf eine gewisse Beweglichkeit der Atomgruppirung im Molecül hin. Wie bedeutend diese unter Umständen sein kann, geht daraus hervor, dass gewisse Stoffe (siehe Schluss des §. 16) durch Einfluss anderer sogar eine vollständige Umkehrung ihrer Rotationsrichtung erfahren, welche nur so lange auftritt, als die Berührung stattfindet.

C. Ableitung der wirklichen specifischen Rotation activer Substanzen aus dem Drehungsvermögen ihrer Lösungen.

§. 29. Wie die §. 24 gegebenen Erörterungen gezeigt haben, drückt der aus einer Lösung eines activen Körpers berechnete Werth für $[\alpha]$ niemals die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanz aus, man kann diese vielmehr erst dann erhalten, wenn nach Untersuchung einer Anzahl von Lösungen der verändernde Einfluss der inactiven Flüssigkeit festgestellt ist. Die durch Rechnung gefundene Constante A der in §. 24 aufgestellten Formeln $[\alpha] = A + Bq$ oder $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ u. s. w. muss dann die specifische Rotation der reinen Substanz angeben.

Ob dieser Weg zum Ziele führt, kann nur durch Versuche mit Substanzen, deren specifische Drehung im reinen Zustande sich bestimmen lässt, entschieden werden, indem man eine Reihe von Lösungen verschiedenen Gehaltes herstellt, aus deren specifischer Rotation die Constante A berechnet und nun prüft, wie weit dieselbe mit dem direct beobachteten Werth übereinstimmt. Untersuchungen dieser Art sind bis jetzt bloss von Biot und zwar mit Rohrzucker[1]) und namentlich aber mit Weinsäure[2]) angestellt worden, wobei sich ergab, dass diese letztere Substanz im Zustande fester gegossener Platten nahezu die specifische Drehung zeigt, welche sich aus ihren Lösungen mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq$ ableitet.

Es war daher von Wichtigkeit, Versuche dieser Art noch auf weitere Stoffe und zwar flüssige auszudehnen, da nur bei solchen ihre specifische Rotation im reinen Zustande sich genau bestimmen lässt, sowie die Veränderungen, welche dieselbe durch steigenden Zusatz verschiedener indifferenter Lösungsmittel erleidet, in ihrem ganzen Umfange geprüft werden können. In Folgendem habe ich das Drehungsvermögen von Rechts- und Linksterpentinöl, Nicotin und weinsaurem Aethyl erst für sich und sodann in Gemengen mit verschiedenen inactiven Flüssigkeiten ermittelt[3]). Bei diesen Substanzen nehmen die Werthe für $[\alpha]$ mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel q in sehr verschiedenem Grade zu oder ab, und zwar drückt sich die Veränderlichkeit in der

---

[1]) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 39; Ann. chim. phys. [3] **10**, 175. — [2]) Ann. chim. phys. [3] **28**, 351. — [3]) Liebig's Ann. **189**, 241.

graphischen Darstellung theils durch gerade Linien, theils durch Curven aus. Zunächst wurde stets eine Formel abgeleitet, welche das ganze ermittelte Curvenstück von der concentrirtesten der angewandten Lösungen bis zur verdünntesten umfasst, und da die Beobachtungen meistens mit Gemengen beginnen, welche etwa 90 Proc. activen Bestandtheil enthalten, war hier für die Constante A ein der specifischen Rotation der reinen Substanz nahe liegender Werth zu erwarten. Sodann ist versucht worden, bis zu welchem Grade sich die berechnete specifische Drehung von der richtigen entfernt, wenn man bloss verdünnte Lösungen in Betracht zieht und also der Fall einer schwer löslichen activen Substanz angenommen wird.

Wie schon §. 23 erwähnt, erhält man, wenn ein activer Stoff in verschiedenen Flüssigkeiten aufgelöst wird, auch bei gleicher Concentration stets abweichende Zahlen für $[\alpha]$, und es ist deshalb vielfach angenommen worden, dass der Substanz je nach dem Lösungsmittel eine constant verschiedene specifische Drehung zukomme. Die angedeutete Untersuchung musste nun auch darüber Aufschluss geben, ob etwa das ursprüngliche Rotationsvermögen des Körpers schon durch Einwirkung kleiner Mengen inactiver Flüssigkeit sofort eine bestimmte Aenderung erfährt, welche dann bei weiterer Verdünnung in anderer Weise fortschreitet, oder ob die unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel erhaltenen Werthe für die Constante A genau übereinstimmend werden. Von Biot[1]) liegt nur ein einziger Versuch dieser Art vor, zu welchem Lösungen von Campher in Essigsäure und in Alkohol dienten. Es ergaben sich für den rothen Strahl (§. 18) die Formeln:

$$\begin{array}{lll} & A & B \\ \text{Lösungen in Essigsäure } [\alpha]_r = & 42{,}54 - 0{,}14236\, q, \\ \text{„ \quad „ \quad „ } [\alpha]_r = & 45{,}25 - 0{,}13688\, q. \end{array}$$

Die beiden Werthe für A zeigen hiernach eine nicht unerhebliche Verschiedenheit, während sie übereinstimmend erwartet wurden, und Biot nimmt als Ursache hiervon an, dass die obigen Interpolationsformeln noch nicht in genügender Weise das Gesetz der Aenderung der specifischen Rotation ausdrücken. Der Versuch hatte also zu keinem entscheidenden Resultate geführt.

Die nachstehenden Beobachtungen wurden nach den Methoden ausgeführt, welche in Capitel V ausführlich beschrieben sind.

Bezüglich der Zeichen ist zu bemerken, dass

p die Procente an activer Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung,
q „ „ „ inactiver „ „ 100 „ „ „
d das specifische Gewicht der Lösung bei 20^0, bezogen auf Wasser von 4^0 als Einheit,
$c = dp$ die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung,

---

[1]) Biot, Ann. chim. phys. [3] 36, 301, 307.

L die Länge der Flüssigkeitsröhre in Millimetern,
α der bei der Temperatur 20° für den Strahl D beobachtete Ablenkungswinkel in Kreisgraden und Decimalen derselben,
$[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 10^4}{L \cdot c}$ der specifische Drehungswinkel für den Strahl D und bei der Temperatur 20°,

bedeutet.

I. Linksdrehendes Terpentinöl.

§. 30. 2 Kilo aus Bordeaux erhaltenen Oeles wurden nach mehrwöchentlichem Stehen über Chlorealcium der Destillation unterworfen, wobei fast die ganze Menge zwischen 160 und 162° überging. Barometerstand 737 mm.

Specifisches Gewicht 0,86290.

Das Drehungsvermögen wurde im Wild'schen Apparate mit zwei Wasserbadröhren von verschiedener Länge bestimmt:

Bestimmung	L	α	$[\alpha]_D$
I.	99,92	31,905°	37,004°
II.	219,79	70,204°	37,016°.

Im Mittel $[\alpha]_D = 37{,}010°$.

Bewahrt man Terpentinöl in einer lufthaltenden Flasche auf, so tritt durch Sauerstoffaufnahme Veränderung desselben ein, das specifische Gewicht vergrössert sich und das Drehungsvermögen nimmt ab. Ein Theil des obigen Oeles zeigte nach vierwöchentlichem Stehen das specifische Gewicht 0,86779 und gab in der 219,79 mm Röhre die Ablenkung 68,144, woraus $[\alpha]_D = 35{,}728°$.

a) Mischungen mit Alkohol.

Der angewandte möglichst wasserfreie Alkohol besass das specifische Gewicht 0,7957. Es wurden folgende Gemenge im Wild'schen Polaristrobometer untersucht:

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Alkohol q	d	c	α für $L = 219{,}79$	$[\alpha]_D$
I.	90,0530	9,9470	0,85558	77,0474	62,716°	37,035°
II.	69,9416	30,0584	0,83923	58,6971	48,052	37,247
III.	49,9658	50,0342	0,82542	41,2428	34,036	37,548
IV.	29,9715	70,0285	0,81273	24,3588	20,293	37,904
V.	10,0078	89,9922	0,80108	8,0170	6,782	38,486

Wie das reine Terpentinöl so erleiden auch die alkoholischen Lösungen beim Aufbewahren in nicht vollständig gefüllten Flaschen eine allmälige Verminderung der specifischen Drehung. So zeigte die Mischung II. nach 8 Tagen $[\alpha]_D = 37{,}164^0$.

b) Mischungen mit Benzol.

Zur Herstellung derselben diente krystallisirbares Benzol vom Siedepunkte 80,4° (Barometerstand 755 mm) und dem specifischen Gewicht 0,88029. Die Bestimmung der Drehungen geschah mit dem Wild'schen Apparat.

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Benzol q	d	c	α für $L = 219{,}79$	$[\alpha]_D$
I.	89,9185	10,0815	0,86340	77,6356	63,466°	37,194
II.	77,9272	22,0728	0,86439	67,3595	55,500	37,487
III.	65,0553	34,9447	0,86562	56,3131	46,789	37,803
IV.	51,0499	48,9501	0,86769	44,2955	37,175	38,184
V.	36,8987	63,1013	0,87050	32,1204	27,196	38,523
VI.	22,0557	77,0443	0,87377	20,0580	17,207	39,031
VII.	9,9839	90,0161	0,87713	8,7572	7,593	39,449

c) Mischungen mit Essigsäure.

Hierzu diente ein durch zweimalige theilweise Krystallisation gereinigter Eisessig vom specifischen Gewicht 1,0502 bei 20°, entsprechend 99,8 bis 99,9 Proc. Essigsäure. Wild'scher Polarisationsapparat.

Mischung Nr.	Terpentinöl p	Essigsäure q	d	c	α für $L = 219{,}79$	$[\alpha]_D$
I.	90,1636	9,8364	0,87565	78,9520	64,462°	37,148°
II.	78,0658	21,9342	0,89166	69,6082	57,228	37,406
III.	64,8610	35,1390	0,91163	59,1293	49,235	37,885
IV.	50,9737	49,0263	0,93530	47,6757	40,266	38,427
V.	22,9616	77,0384	0,99183	22,7740	19,858	39,672
VI.	9,8414	90,1586	1,02330	10,0707	8,903	40,222

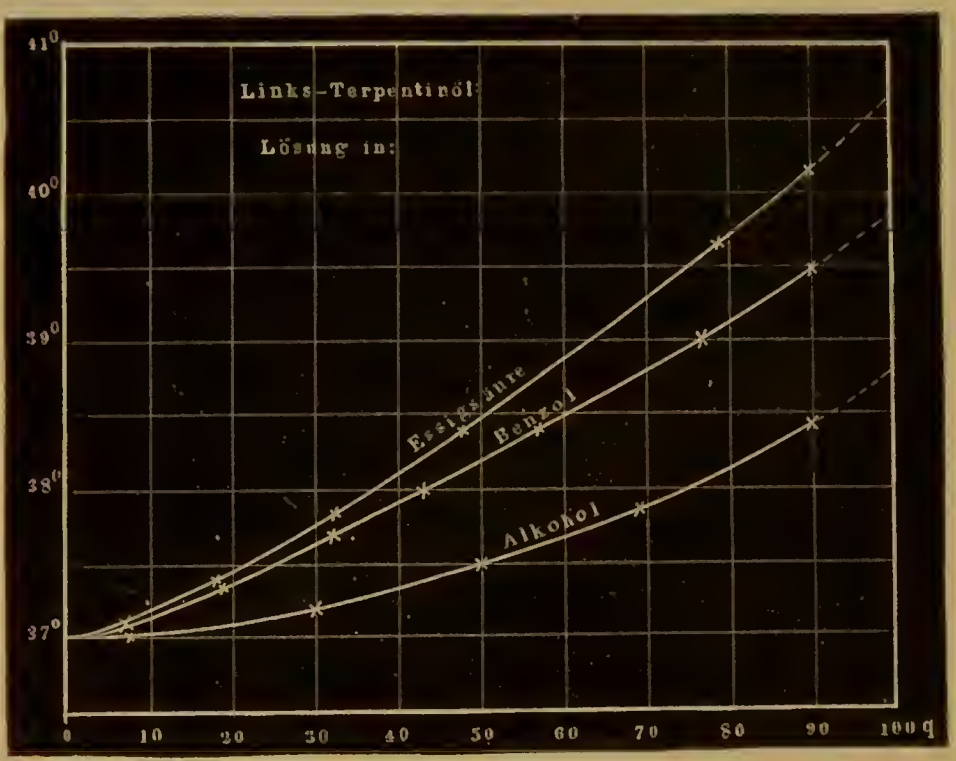
Auch bei diesen Mischungen liess sich beim Aufbewahren eine Vermehrung der Dichte und Abnahme der Drehung wahrnehmen. So ergab nach dreitägigem Stehen:

Mischung I.: $d = 0{,}87630$ $\alpha = 63{,}987^0$ $[\alpha] = 36{,}847^0$ (frisch 37,148),
„ IV.: $d = 0{,}93540$ $\alpha = 39{,}859$ $[\alpha] = 38{,}034$ (frisch 38,427).

Wegen dieser Veränderlichkeit durch Oxydation ist das Terpentinöl eine für Untersuchungen vorliegender Art nicht ganz günstige Substanz und es hat die anfängliche Nichtbeachtung dieses Umstandes die Wiederholung mehrerer Versuche nothwendig gemacht.

Wie die vorstehenden Beobachtungen zeigen, nimmt bei allen drei Verdünnungsmitteln die specifische Drehung des Terpentinöls mit steigenden Mengen von q zu, und zwar giebt die graphische Darstellung Curven, von welchen diejenige für Essigsäure am stärksten ansteigt, weniger die für Benzol und am geringsten diejenige für Alkohol (siehe Fig. 15). Diese Curven sind zwar nur schwach gekrümmt, weichen aber

Fig. 15.



doch von der geraden Linie zu sehr ab, als dass die Formel $[\alpha] = A + Bq$ Anwendung finden könnte. Bestimmt man die Constante A derselben aus zwei Mischungen, so resultiren Werthe, welche durchweg kleiner sind als die specifische Drehung des reinen Terpentinöls (37,01), und die sich um so mehr von derselben entfernen, je verdünnter die zur Berechnung benutzten Lösungen sind. So ergiebt sich z. B. bei Anwendung von Alkohol als inactives Mittel:

			Abweichung von 37,01	Extrapolation
Aus Mischung	I. und II.:	$A = 36{,}93^0$	$-0{,}08^0$	10 Proc.
„ „	II. „ III.:	$A = 36{,}79$	0,22	30 „
„ „	III. „ IV.:	$A = 36{,}66$	0,35	50 „
„ „	IV. „ V.:	$A = 35{,}87$	1,14	70 „

Wendet man dagegen die Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ an, und berechnet deren Constanten aus den Lösungen mit dem kleinsten, einem mittleren und dem grössten Gehalt an inactivem Bestandtheil, so resultirt für A ein der specifischen Rotation des reinen Terpentinöls sehr nahe liegender Werth und ferner schliesst sich die Formel der ganzen ermittelten Curve (von $q = 10$ bis 90) in genügender Weise an. Man erhält für die Mischungen mit:

1. *Alkohol* (berechnet aus den Lösungen I. III. V.)
   $[\alpha]_D = 36{,}974 + 0{,}0048164\,q + 0{,}00013310\,q^2$.
2. *Benzol* (berechnet aus den Lösungen I. IV. VII.)
   $[\alpha]_D = 36{,}970 + 0{,}021531\,q + 0{,}000066727\,q^2$.
3. *Essigsäure* (berechnet aus den Lösungen I. IV. VI.)
   $[\alpha]_D = 36{,}894 + 0{,}024553\,q + 0{,}00013689\,q^2$.

Diese Formeln geben folgende Interpolationswerthe:

Lösungsmittel	Mischung Nr.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
Alkohol	II.	30,0584	$37{,}247^0$	$37{,}239^0$	$-0{,}008^0$
	IV.	70,0285	37,904	37,964	+ 0,060
Benzol	II.	22,0728	37,487	37,478	— 0,009
	III.	34,9447	37,803	37,804	+ 0,001
	V.	63,1013	38,523	38,594	+ 0,071
	VI.	77,0443	39,031	39,025	— 0,006
Essigsäure	II.	21,9342	37,406	37,498	+ 0,092
	III.	35,1390	37,885	37,926	+ 0,041
	V.	77,0384	39,672	39,598	— 0,074

Wendet man nun zur Berechnung der specifischen Drehung des reinen Terpentinöls bloss die verdünnteren Lösungen an, so resultiren für das A der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ Abweichungen folgender Art:

Lösungsmittel	Aus den Lösungen	ergiebt sich:	Abweichung von 37,01	Extrapolation
Alkohol	II, IV, V.	$A = 37{,}20^0$	$+ 0{,}19^0$	30 Proc.
	III, IV, V.	$A = 35{,}13$	$- 1{,}88$	50 „
Benzol	III, V, VI.	$A = 37{,}26$	$+ 0{,}25$	35 „
	V, VI, VII.	$A = 35{,}42$	$- 1{,}59$	63 „
Essigsäure	II, IV, VI.	$A = 36{,}65$	$- 0{,}36$	22 „
	IV, V, VI.	$A = 36{,}00$	$- 1{,}01$	49 „

Die Differenzen vom richtigen Werth erstrecken sich demnach bald bis auf ganze Grade, sowie in diesen Mischungen mehr als etwa 50 Proc. Lösungsmittel enthalten ist.

II. Rechtsdrehendes Terpentinöl.

§. 31. Das angewandte amerikanische Oel besass das specifische Gewicht 0,91083.

Zur Bestimmung der Drehung des reinen Oels, sowie der Mischungen diente das Wild'sche und Mitscherlich'sche Instrument, jedoch waren zur Zeit der Ausführung dieser Versuche die Beobachtungsröhren noch nicht mit Wasserbädern umgeben. Man bestimmte die Temperatur der Flüssigkeit sogleich nach Schluss der Messungen durch ein in die Röhre eingesenktes Thermometer.

Apparat	Temp.	α für $L = 219{,}90$ mm	$[\alpha]_D$
Wild	$21{,}2^0$	$28{,}354^0$	$14{,}156^0$.
Mitscherlich	21,0	28,315	14,137.

Im Mittel $[\alpha]_D = 14{,}147^0$.

Mischungen mit Alkohol.

Es wurden folgende Gemenge hergestellt:

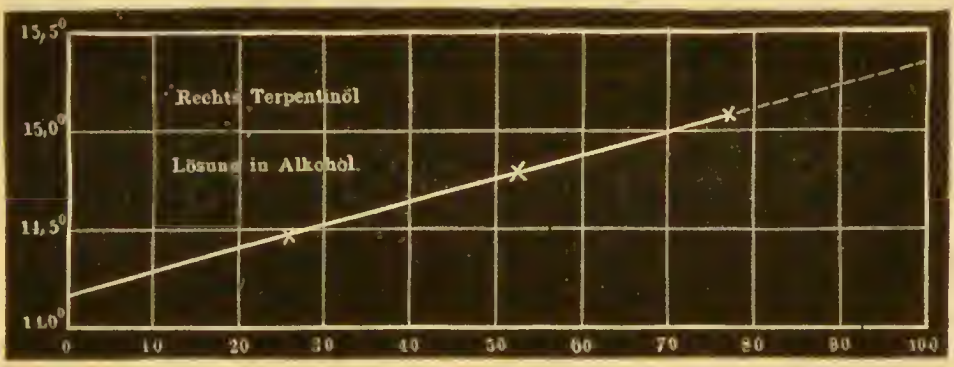
Mischung Nr.	Terpentinöl p	Alkohol q	d	c
I.	73,0927	26,9073	0,87648	64,0643
II.	47,5124	52,4876	0,84642	40,2154
III.	22,2443	77,7557	0,81864	18,2101

Die dafür gefundenen Drehungswinkel wären:

Mischung Nr.	Apparat	Temp.	α für $L = 219{,}90$	$[\alpha]$	$[\alpha]$ Mittel
I.	Wild	22,5°	20,416°	14,492°	14,496°
	Mitscherlich	22,0	20,426	14,499	
II.	Wild	22,0	13,096	14,809	14,788
	Mitscherlich	22,0	13,059	14,767	
III.	Wild	24,0	6,021	15,036	15,095
	Mitscherlich	21,5	6,068	15,153	

Es tritt also auch hier bei steigender Verdünnung eine schwache Zunahme der specifischen Drehung ein und zwar zeigt die graphische Darstellung (Fig. 16), dass die drei Punkte fast genau in einer geraden

Fig. 16.



Linie liegen. Bei Benutzung der Mittelwerthe für $[\alpha]$ ergiebt die Formel $[\alpha] = A + Bq$ folgende Constanten:

1. Berechnet a. d. Mischungen I. und II.: $A = 14{,}189$ $B = + 0{,}011415$.
2. „ „ „ „ II. „ III. 14,150 0,012150.
3. „ „ „ „ I. „ III. 14,179 0,011780.

Die für A erhaltenen Zahlen stimmen hiernach sehr nahe mit der direct beobachteten specifischen Drehung des Terpentinöls $= 14{,}147°$ überein.

Das Mittel der obigen Werthe giebt die Formel:

$$[\alpha]_D = 14{,}173 + 0{,}011782\, q,$$

welche selbstverständlich den Beobachtungen sich enge anschliesst. Man hat:

Mischung	$[\alpha]$ beobachtet	$[\alpha]$ berechnet	Differenz.
I.	14,496	14,490	— 0,006.
II.	14,788	14,791	+ 0,003.
III.	15,095	15,089	— 0,006.

Eine weiter angestellte Versuchsreihe mit Benzol als Verdünnungsmittel führte zu keinem Resultate, weil das zur Bereitung der Mischungen benutzte Terpentinöl sich in Folge verschieden langen Stehens in einer lufthaltenden Flasche in ungleich starkem Grade oxydirt hatte.

III. Nicotin (linksdrehend).

§. 32. Das zu den Versuchen dienende reine Präparat wurde aus 400 g käuflichem Nicotin (von H. Trommsdorff in Erfurt) dargestellt. Zur Entfernung kleiner Beimengungen von Aether, Alkohol und Wasser erhitzte man die Flüssigkeit in einer Retorte unter Durchleiten von Wasserstoff acht Stunden lang auf 150°, zuletzt 180°, wobei im Ganzen 15 cbcm Destillat, hauptsächlich aus Alkohol bestehend, übergingen. Der Rückstand wurde dann in Portionen von 200 g aus einer kleinen, mittelst Sandbad erhitzten Retorte im Wasserstoffstrom der Destillation unterworfen. Von 225° an begann Nicotin, zuerst gemengt mit noch etwas Wasser, überzugehen; das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer stieg aber rasch bis zu 244° (corrigirt 249°), wo dann das eigentliche Sieden begann. Beim Heraufziehen in den Dampfraum zeigte das Thermometer 241,5 bis 242° (corrig. 246,6 bis 246,8°) und diese Temperatur blieb während der ganzen Dauer der Destillation constant. Barometerstand 745 mm. Das Durchleiten des Wasserstoffs geschah in sehr langsamem Strome, eine Zersetzung der Substanz fand durchaus nicht statt. Im Ganzen ergaben sich 350 g reines Product als farblose, einen schwachen Stich ins Gelbliche besitzende Flüssigkeit. Dieselbe wurde in Glasröhren eingeschmolzen.

Eine Analyse dieses Nicotins, bei welcher der Stickstoff als Gas bestimmt wurde, gab folgende Zahlen:

	$C_{10}H_{14}N_2$	gefunden
C	74,02	73,95
H	8,66	8,92
N	17,32	17,55.

Zur weiteren Prüfung des Präparats sind einige Titrirungen ausgeführt worden. Das Nicotin wurde in dünnen Glaskugeln abgewogen, dieselben unter Wasser zerbrochen, nach dem Auflösen mit Lackmustinctur versetzt und mit verdünnter Salzsäure (0,055013 g HCl in 1 cbcm enthaltend) neutralisirt.

Versuch	Abgewogene Substanz	Zur Titrirung verbrauchte Salzsäure	1 Mol. H Cl = 36,37 neutralisirt
I.	4,1303 g	16,9 cbcm = 0,92972 g H Cl	161,57 g Substanz
II.	1,0002 „	4,1 „ = 0,22555 „ „	161,28 „ „
III.	7,3048 „	29,7 „ = 1,63390 „ „	162,60 „ „
		Mittel	161,82 g Substanz

1 Mol. Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, entsprieht : 161,72.

Zu einer weiteren, jedoch bloss annähernd ausgeführten Titrirung diente eine verdünnte Schwefelsäure mit 0,030369 g H_2SO_4 in 1 cbcm 37,1 cbcm derselben neutralisirten 3,8310 g Substanz, wonaeh 1 Mol. H_2SO_4 (97,82) 332,6 Thle. gebunden hatte. 2 Mol. $C_{10}H_{14}N_2$ sind = 323,4.

Die specifische Drehung des Nicotins bestimmte man mit dem Wild'schen Instrument und zwar bei drei verschiedenen Temperaturen (10, 20, 30°), um den Einfluss der Wärme kennen zu lernen. Die benutzte, mit Wasserbad umgebene Beobachtungsröhre mass bei mittlerer Temperatur (20°) 99,923 mm und es wurde deren Länge bei 10 und 30° mittelst des zu 0,0000086 angenommenen Ausdehnungscoëffieienten des Glases berechnet. Für jede der betreffenden Temperaturen ermittelte man ferner mit dem Pyknometer das specifische Gewicht des Nicotins bezogen auf Wasser von 4°.

Temp.	d	L	α	$[\alpha]_D$
10,2°	1,01837	99,914 mm	163,776°	160,96°
20,0	1,01101	99,923 „	163,204	161,55
30,0	1,00373	99,932 „	162,450	161,96.

Eine andere mit dem Mitscherlich'schen Apparat, unter Anwendung einer bloss 49,82 mm langen Röhre ausgeführte Bestimmung ergab $\alpha = 81{,}283°$. Die Temperatur des Nicotins betrug ungefähr 21,0°, und nimmt man $d = 1{,}01101$, so resultirt $[\alpha] = 161{,}38°$.

Als specifische Drehung des Nicotins bei 20° setze ich für die Folge:

$$[\alpha]_D = 161{,}55°.$$

a) Mischungen mit Alkohol.

Der benutzte Alkohol besass bei 20° das specifische Gewicht 0,7957. — Es wurden folgende Gemenge mit Hülfe des Wild'schen Apparates untersucht:

Mischung Nr.	Nicotin p	Alkohol q	d	c	α für $L = 99{,}923$	$[\alpha]_D$
I.	90,0945	9,9055	0,98839	89,0488	141,163°	158,65°
II.	74,9336	25,0664	0,95358	71,4553	110,616	154,92
III.	59,9345	40,0655	0,92001	55,1405	83,626	151,78
IV.	45,0846	54,9154	0,88747	40,0113	59,494	148,81
V.	30,0268	69,9732	0,85536	25,6836	37,319	145,42
VI.	14,9567	85,0433	0,82506	12,3401	17,460	141,60

Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die Flüssigkeiten sich etwa beim Stehen verändern, wurden Mischung I. und V. nach zwei Tagen nochmals geprüft. Es ergab sich für I.: $[\alpha] = 158{,}63°$ und für V.: $[\alpha] = 145{,}45°$, welche Zahlen mit den obigen für die frisch dargestellten Lösungen geltenden fast völlig zusammenfallen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, nimmt die specifische Rotation des Nicotins bei steigendem Alkoholzusatz erheblich ab. Die graphische Darstellung (Fig. 17) führt auf eine gerade Linie mit kleinen Abweichungen nach beiden Seiten derselben, und entsprechend erhält man für die Constanten der Formel $[\alpha] = A - Bq$ nahezu die nämlichen Werthe, gleichgültig, welche Lösungen zu Grunde gelegt werden.

Aus den Mischungen	ergiebt sich $A =$	Abweichung von 161,55	Extrapolation	$B =$
I. und III.	160,90°	— 0,65°	10 Proc.	— 0,22805
II. „ IV.	160,06	— 1,49	25 „	0,20490
III. „ V.	160,31	— 1,24	40 „	0,21272
IV. „ VI.	161,96	+ 0,41	55 „	0,23928
I. „ VI.	160,90	— 0,65	10 „	0,22686.

Es resultiren demnach auch aus den verdünnten Lösungen für A Zahlen, welche in Anbetracht der starken Drehung noch ziemlich nahe mit der wirklichen specifischen Drehung des Nicotins übereinstimmen. Die Mittel von A und B geben die Formel

$$[\alpha]_D = 160{,}83 - 0{,}22236\,q,$$

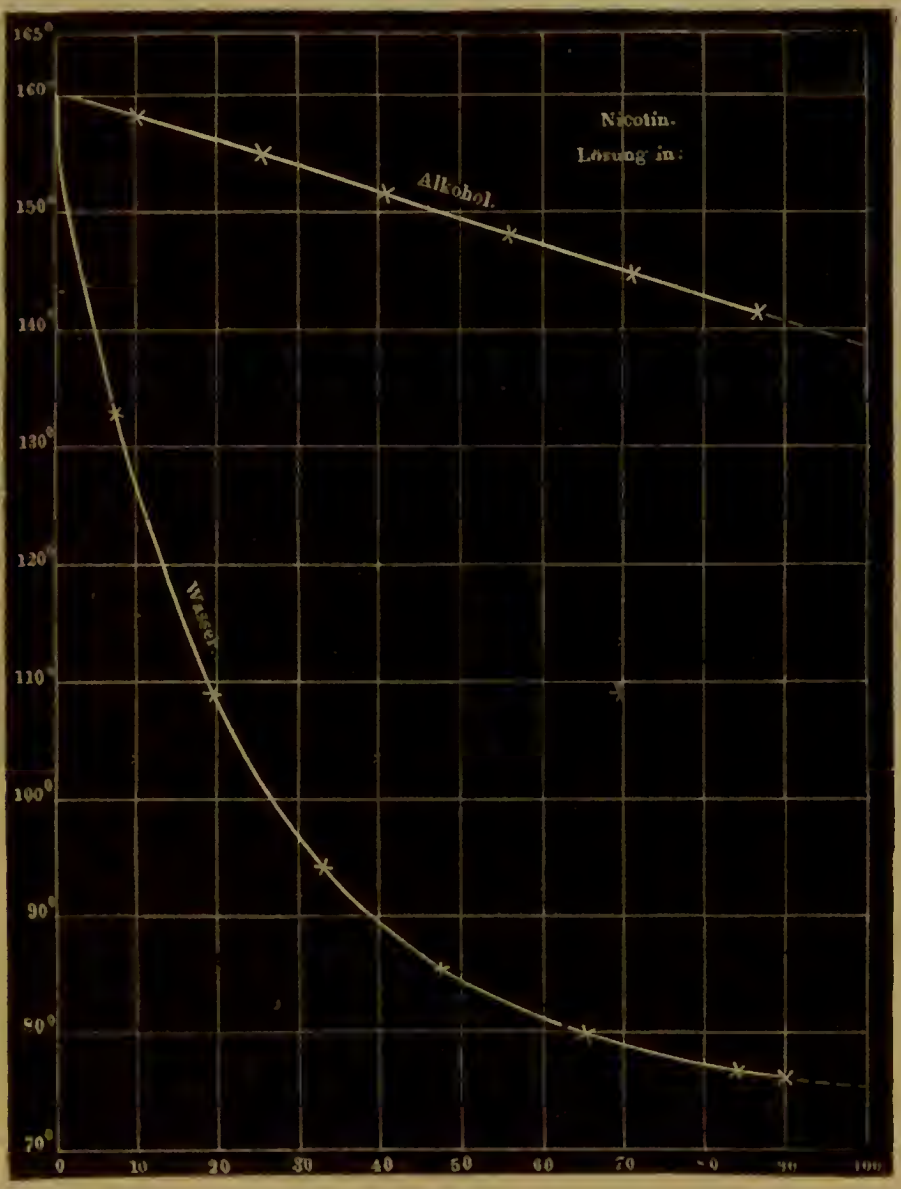
welche folgende Interpolationswerthe liefert:

Mischung Nr.	q	$[\alpha]$ beobachtet	$[\alpha]$ berechnet	Differenz
I.	9,9055	158,65°	158,63°	— 0,02
II.	25,0664	154,92	155,26	+ 0,34
III.	40,0655	151,78	151,92	+ 0,14
IV.	54,9154	148,81	148,62	— 0,19
V.	69,9732	145,42	145,27	— 0,15
VI.	85,0433	141,60	141,92	+ 0,32

b) Mischungen mit Wasser.

Nicotin mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, die verdünnteren Lösungen zeigten eine schwach opalisirende Trübung, welche am

Fig. 17.



Polarisationsinstrumente eine grössere Zahl von Beobachtungen nöthig machte. Bei Zusatz von Wasser tritt eine erhebliche Wärmeentwickelung ein, so stieg z. B. beim Mengen von 24 g Nicotin mit 6 g Wasser das Thermometer von 20 auf 35°. — Die Drehungen wurden alle am Wild'schen Apparat bestimmt und zwar diente bei den Mischungen I. II. III. IV. VIII. die 99,923 mm lange Wasserbadröhre, bei V. VI. VII. ein kurzes Rohr von 49,82 mm Länge.

Mischung Nr.	Nicotin p	Wasser q	d [1])	c	α	$[\alpha]_D$
I.	89,9155	10,0845	1,02671	92,3170	123,467°	133,85°
II.	78,3920	21,6080	1,03528	81,1578	88,823	109,53
III.	65,8972	34,1028	1,04010	68,5397	64,543	94,24
IV.	53,4750	46,5250	1,03649	55,4256	47,952	86,58
V.	34,2854	65,7146	1,02282	35,0680	14,113	80,78
VI.	17,6793	82,3207	1,01158	17,8840	6,855	76,94
VII.	16,3356	83,6644	1,00957	16,4920	6,317	76,88
VIII.	8,9731	91,0269	1,00469	9,0152	6,804	75,53

Hiernach erleidet die specifische Drehung des Nicotins bei zunehmender Wassermenge zuerst eine sehr bedeutende, nach und nach aber schwächer werdende Verminderung. Die stark gekrümmte Curve (siehe Fig. 17, v. S.) bildet einen Hyperbel-Ast, und es ist nicht möglich, mit Hülfe der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$, auch bei Zufügung eines 4. oder 5. Gliedes genügende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen zu erzielen. Der Werth für reines Nicotin wird nur dann annähernd erhalten, wenn man die für die concentrirtesten Lösungen gefundenen Zahlen zur Rechnung verwendet; so resultirt z. B. aus den Mischungen I. II. III.: $A = 163{,}17$, während dagegen aus I. IV. VII.: $A = 153{,}00$, und z. B. aus IV. V. VIII.: $A = 141{,}16$ sich ergiebt. Will man die ganze Curve ausdrücken, so muss eine Gleichung anderer Art gewählt werden, und zwar führte eine von Hrn. Dr. Vogler in Aachen vorgenommene Rechnung zu der Formel:

$$[\alpha]_D = 115{,}019 - 1{,}70607\,q + \sqrt{2140{,}8 - 108{,}867\,q + 2{,}5572\,q^2},$$

welche sich den Beobachtungen in folgender Weise anschliesst:

Mischung Nr.	q	$[\alpha]$ beobachtet	$[\alpha]$ berechnet	Differenz
I.	10,0845	133,85°	133,92°	+ 0,07
II.	21,6080	109,53	109,49	— 0,04
III.	34,1028	94,24	94,28	+ 0,04
IV.	46,5250	86,58	86,74	+ 0,16
V.	65,7146	80,78	80,56	— 0,22
VI.	82,3027	76,94	77,08	+ 0,14
VII.	83,6644	76,88	76,84	— 0,04
VIII.	91,0269	75,53	75,56	+ 0,03

[1]) Das specifische Gewicht der Mischungen nimmt bei steigender Wassermenge anfangs zu, erreicht bei Lösung III. ein Maximum und vermindert sich dann wieder.

Für reines Nicotin ($q = 0$) giebt die obige Formel $[\alpha]_D = 161{,}29$ statt des gefundenen Werthes 161,55. — Für $q = 100$ wird $[\alpha] = 74{,}13$, das Nicotin erfährt also durch grosse Verdünnung mit Wasser eine Verminderung der specifischen Rotation um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Betrags.

IV. Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend).

§. 33. Zur Darstellung des Präparates wurde eine Lösung von Weinsäure in Alkohol mit $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Tage erwärmt, sodann nach Zusatz von viel Wasser mit Barynmcarbonat gesättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand erwärmte man in einer Retorte auf 110 bis 120° und liess gleichzeitig einen Strom trockener Luft so lange durch die Flüssigkeit hindurchgehen, bis keine Verflüchtigung von Aether, Alkohol und Wasser mehr zu bemerken war.

Der zurückbleibende Ester bildete eine schwach gelblich gefärbte syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand von Kohle sich verflüchtigte. Ein Versuch, dieselbe im Vacuum zu destilliren, musste wegen starken Stossens aufgegeben werden.

Zur Prüfung auf Reinheit wurden 2,6079 g der Substanz mit 30 cbcm Kalilauge (enthaltend 0,06336 g KOH in 1 cbcm) gekocht, und der Ueberschuss an Alkali mit verdünnter Salzsäure, von welcher 37,4 cbcm 50 cbcm Kalilauge entsprachen, zurücktitrirt. Hierzu waren 5,6 cbcm nöthig. Die zur Zersetzung verbrauchte Menge KOH betrug somit 1,4262 g, entsprechend 2,6171 g Aethyltartrat oder 100,35 Proc.

Das specifische Gewicht des weinsauren Aethyls ergab sich zu 1,1989 bei 20°. — Die Drehung wurde mit dem Mitscherlich'schen Apparate bestimmt.

Beobachtung	L	Temp.	α	$[\alpha]_D$
I.	99,92 mm	20,0°	9,932°	8,291°
II.	49,82 „	20,3	4,974	8,328.

Im Mittel: $[\alpha]_D = 8{,}309°$.

a) Mischungen mit Alkohol.

Specifisches Gewicht des angewandten Alkohols 0,7962 bei 20°. Es wurden drei Lösungen im Mitscherlich'schen Apparat unter Anwendung einer Wasserbadröhre von 219,90 mm Länge untersucht.

Mischung Nr.	Weinsaures Aethyl p	Alkohol q	d	c	α	$[\alpha]_D$
I.	77,9774	22,0226	1,08373	84,5064	16,315°	8,780°
II.	35,7366	64,2634	0,90892	32,4818	6,870	9,618
III.	22,3297	77,6703	0,86337	19,2787	4,174	9,846

Die specifische Drehung nimmt also bei steigender Alkoholmenge in geringem Grade zu, und zwar stellt sich die Veränderung als eine sehr schwach gekrümmte Curve dar, welche fast mit der geraden Linie übereinstimmt. Für die Formel $[\alpha] = A + Bq$ erhält man:

aus Mischung I. und II.	$A = 8{,}343$	$B = + 0{,}019839$
„ „ II. „ III.	8,525	0,017006
„ „ I. „ III.	8,358	0,019156

und im Mittel:

$$[\alpha]_D = 8{,}409 + 0{,}018667\, q.$$

Bei Zugrundelegung der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ ergiebt sich:

$$[\alpha]_D = 8{,}271 + 0{,}024216\, q - 0{,}000050648\, q^2.$$

Die Werthe für die Constante A stimmen demnach sehr nahe mit der specifischen Drehung des weinsauren Aethyls (8,31) überein.

b) Mischungen mit Holzgeist.

Specifisches Gewicht des reinen Holzgeists 0,80915 bei 20°. Zu den Beobachtungen diente das Wild'sche Polaristrobometer und eine Wasserbadröhre von 219,79 mm Länge.

Mischung Nr.	Weinsaures Aethyl p	Holzgeist q	d	c	α	$[\alpha]$
I.	77,4567	22,5433	1,08820	84,2888	17,876°	9,649°
II.	56,6527	43,3473	1,00066	56,6900	12,973	10,411
III.	39,9196	60,0804	0,93808	37,4476	8,984	10,915
IV.	26,9681	73,0319	0,89462	24,1261	5,870	11,070
V.	15,3065	84,6935	0,85675	13,1139	3,232	11,213

Die ebenfalls geringe Vermehrung, welche die specifische Drehung des weinsauren Aethyls durch Holzgeist erfährt, schreitet nicht proportional der Verdünnung vor, sie stellt sich vielmehr als eine anfangs stark, später schwach steigende Curve dar. Aus den Mischungen I. III. V. erhält man die Formel:

$$[\alpha]_D = 8{,}418 + 0{,}062466\, q - 0{,}00034786\, q^2,$$

deren Constante A sich der specifischen Rotation des reinen Aethyltartrats ziemlich nahe anschliesst. Benutzt man zur Berechnung bloss die verdünnteren Mischungen, z. B. III. IV. V., so wird $A = 10{,}25$, also bereits stark abweichend von dem richtigen Werth 8,31.

c) Mischungen mit Wasser.

Es wurden drei Gemenge hergestellt, von welchen I. und III. im Wild'schen Polarimeter mit Röhre von 219,79 mm, II. im Mitscherlich'schen Apparat mit Röhre von 219,90 mm Länge untersucht worden sind.

Mischung Nr.	Weinsaures Aethyl p	Wasser q	d	c	α	$[\alpha]_D$
I.	69,6867	30,3133	1,15079	80,1948	$24,678^0$	$14,001^0$
II.	39,8205	60,1795	1,08841	43,3412	19,271	20,220
III.	13,8864	86,1136	1,02921	14,2921	7,916	25,200

Die beträchtliche Vermehrung, welche hiernach die specifische Rotation des Aethyltartrats durch steigenden Wasserzusatz erfährt, geht annähernd proportional dem letzteren vor sich. Es resultirt für die Formel $[\alpha] = A + Bq$:

aus Mischung I. und II.	$A = 7{,}689$	$B = +0{,}20823$
„ „ II. „ III.	8,664	0,19203
„ „ I. „ III.	7,917	0,20070.

und im Mittel:

$$[\alpha]_D = 8{,}090 + 0{,}20032\,q.$$

Die Abweichung, welche hier die Constante A von der specifischen Drehung des reinen weinsauren Aethyls (8,31) zeigt, kann durch den Umstand herbeigeführt werden, dass die Substanz durch das Wasser eine allmälige Zersetzung erleidet, in Folge deren die Drehung sich vermindert. In der That zeigte sich, als die Lösungen nach Verfluss von 48 Stunden wieder in den Polarisationsapparat gebracht wurden, ein merkbar kleinerer Ablenkungswinkel, und zwar betrug die Abnahme bei Lösung I. $0{,}028^0$; II. 0,113; III. $0{,}166^0$. Schon geringere Unterschiede als diese können aber bei der Berechnung der Formeln in nicht unbedeutendem Grade einwirken.

Fig. 18 (a. f. S.) stellt die Resultate der obigen Versuche graphisch dar.

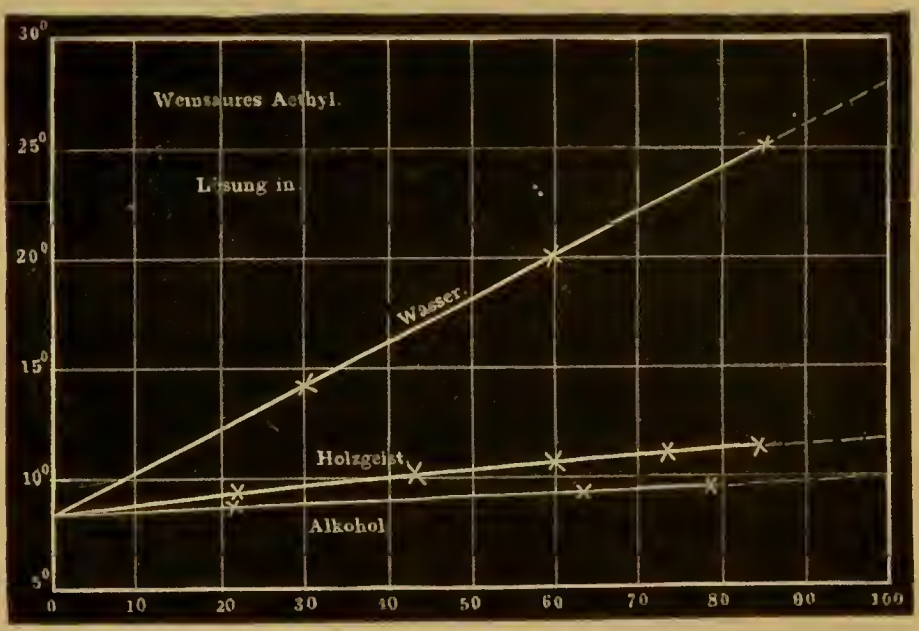
Der Grad der Uebereinstimmung, welchen schliesslich die für die drei Lösungsmittel aufgestellten Interpolationsformeln, nämlich:

für Alkohol $[\alpha]_D = 8{,}409 + 0{,}018667\,q$
„ Holzgeist $[\alpha]_D = 8{,}418 + 0{,}062466\,q - 0{,}00034786\,q^2$
„ Wasser $[\alpha]_D = 8{,}090 + 0{,}20032\,q$

mit den Beobachtungen zeigen, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Lösungsmittel	Mischung Nr.	q	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]$ berechnet	Differenz
Alkohol	I.	22,0226	8,780°	8,820°	+ 0,040
	II.	64,2634	9,618	9,609	— 0,009
	III.	77,6703	9,846	9,859	+ 0,013
Holzgeist	II.	43,3473	10,411	10,472	+ 0,061
	IV.	73,0319	11,070	11,124	+ 0,054
Wasser	I.	30,3133	14,001	14,162	+ 0,161
	II.	60,1795	20,220	20,145	— 0,075
	III.	86,1136	25,200	25,340	+ 0,140

Fig. 18.



Resultate.

§. 34. Aus den angeführten Versuchen ergeben sich folgende Resultate:

1. Die specifische Drehung der activen Körper erleidet bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit keine plötzlichen, sondern nur stetig fortschreitende Veränderungen. Ob dieselben in einer Vermehrung oder Verminderung

bestehen, hängt von der Natur der activen Substanz ab; so zeigen Terpentinöl und weinsaures Aethyl bei der Mischung mit verschiedenen Lösungsmitteln immer eine Zunahme, Nicotin und Campher (für welchen §. 36 die Versuche folgen) stets eine Abnahme der specifischen Rotation. Auf ein und denselben activen Körper wirken aber wachsende Mengen der verschiedenen Verdünnungsmittel in ganz ungleichem Grade verändernd ein; stellt man daher die Verhältnisse graphisch dar, so resultiren Curven, welche von dem Anfangspunkt, der die Drehung der reinen Substanz bezeichnet, strahlenförmig auseinander gehen.

Je verdünnter demnach die Lösung eines activen Körpers ist, desto mehr entfernt sich die specifische Rotation desselben von derjenigen, welche er in reinem Zustande besitzt. Die ganze hierbei auftretende Veränderung wird ersichtlich, wenn man aus den Interpolationsformeln die Grenzwerthe für $q = 0$ (reine Substanz) und $q = 100$ (Maximum der Verdünnung) bestimmt. Bei den untersuchten Substanzen ergeben sich folgende Zahlen:

active Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ der reinen Substanz $q = 0$	$[\alpha]_D$ beim Maximum der Verdünnung $q = 100$	Differenz
linksdrehendes Terpentinöl	Alkohol	$36{,}97^0$	$38{,}79^0$	$+ 1{,}82^0$
	Benzol	36,97	39,79	+ 2,82
	Essigsäure	36,89	40,72	+ 3,83
rechtsdrehendes Terpentinöl	Alkohol	14,17	15,35	+ 1,18
Nicotin (linksdrehend)	Alkohol	160,83	138,59	— 22,24
	Wasser	161,29	74,13	— 87,16
weinsaures Aethyl (rechtsdrehend)	Alkohol	8,27	10,19	+ 1,92
	Holzgeist	8,42	11,19	+ 2,77
	Wasser	8,09	28,12	+ 20,03

Man sieht, dass die ursprüngliche specifische Rotation einer activen Substanz durch die verschiedenen Lösungsmittel in sehr ungleichem Grade verändert wird.

2. Aus dem Drehungsvermögen einer Anzahl von Lösungen lässt sich dasjenige des reinen activen Körpers berechnen. Der Grad der Sicherheit, womit dies geschehen kann, ist bei

jeder Substanz ein anderer und hängt von folgenden Umständen ab: a) von der Grösse der Veränderungen überhaupt, welche die Drehung der Substanz durch die inactive Flüssigkeit erleidet. Je stärker dieselben sind, desto ungünstiger gestalten sich im Allgemeinen die Verhältnisse (wie z. B. bei Nicotin). — b) Von der Art, wie die Veränderungen bei wachsender Procentmenge an Lösungsmittel fortschreiten, d. h. ob sich dieselben durch eine gerade Linie, oder durch eine mehr oder minder stark gekrümmte Curve ausdrücken. — c) Von der Concentration der angewandten Lösungen. Je grösser diese ist, desto mehr wird die Sicherheit der Berechnung zunehmen. Die obigen Versuche zeigen, dass in den Fällen, wo die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar ist, die Constante A noch genau (d. h. bis auf wenige zehntel Grade) mit der wirklichen specifischen Rotation der reinen Substanz übereinstimmt, wenn die concentrirteste Lösung ungefähr 50 Proc. activen Stoff enthält. Ist dagegen die Benutzung der Formel $[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ nöthig, so treten sofort Abweichungen von mehr als 1 Grad ein, sowie man Lösungen zu Grunde legt, welche weniger als etwa 80 Proc. an activer Substanz führen.

3. Bei der Berechnung der ursprünglichen specifischen Rotation einer Substanz erhält man immer den nämlichen Werth, gleichgültig, welche indifferente Flüssigkeit als Lösungsmittel gedient hatte. — Die für die untersuchten activen Körper gefundenen Zahlen (die Constanten A) sind nachstehend zusammengestellt:

			Abweichung
I. *Linksdrehendes Terpentinöl*:			
Direct beobachtet	$[\alpha]_D$ =	37,01°	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol	„	36,97°	— 0,04°
„ „ „ „ „ Benzol	„	36,97°	— 0,04°
„ „ „ „ „ Essigsäure	„	36,89°	— 0,12°.
II. *Rechtsdrehendes Terpentinöl:*			
Direct beobachtet	„	14,15°	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol	„	14,17°	+ 0,02°.
III. *Nicotin* (linksdrehend):			
Direct beobachtet	„	161,55°	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol	„	160,83°	— 0,72°
„ „ „ „ „ Wasser	„	161,29°	— 0,26°.
IV. *Weins. Aethyl* (rechtsdrehend):			
Direct beobachtet	„	8,31°	—
Berechnet aus den Mischungen mit Alkohol	„	8,27°	— 0,04°
„ „ „ „ „ Holzgeist	„	8,42°	+ 0,11°
„ „ „ „ „ Wasser	„	8,09°	— 0,22°.

Die hier auftretenden Differenzen sind so klein, dass sie offenbar nur Folge der Versuchsfehler sein können.

4. Bei der Vergleichung des Drehungsvermögens verschiedener fester Körper unter einander lassen sich nur diejenigen Werthe benutzen, welche für die reinen Substanzen gelten, d. h. die Constanten A. Nimmt man die durch Einwirkung der inactiven Flüssigkeit veränderten specifischen Drehungen, so werden etwaige Re-

lationen um so undeutlicher hervortreten, je verdünnter die Lösungen sind, aus welchen jene Zahlen abgeleitet wurden.

§. 35. Aus den obigen Resultaten ergiebt sich nun der Weg, welcher zur *Ermittelung der wirklichen specifischen Rotation fester activer Körper* einzuschlagen ist. Vor Allem handelt es sich um die Herstellung möglichst concentrirter Lösungen, und da die Natur der inactiven Flüssigkeiten gleichgültig ist, so wird man diejenigen zu wählen haben, welche dieser Bedingung am besten entsprechen. Mit Hülfe einer solchen sind zunächst mindestens drei Lösungen von verschiedener Concentration zu bereiten und auf ihr Drehungsvermögen zu untersuchen. Stellt man dann die Relation zwischen den für dio specifische Drehung $[\alpha]$ gefundenen Werthen und dem Procentgehalt an Lösungsmittel q graphisch dar, so wird in dem Falle, wo die drei Punkte in einer geraden Linie liegen, also $[\alpha]$ proportional mit q sich ändert, die berechnete Constante A der Formel $[\alpha] = A + Bq$ die specifische Rotation der reinen Substanz angeben. Liegt der mittlere Punkt dagegen höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen, um die Curve möglichst vollständig festzustellen, für welche dann eine derselben sich anschliessende Interpolationsformel ($[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ oder eine andere) zu berechnen ist. Auch schon auf graphischem Wege, indem man die erhaltene gerade oder gekrümmte Linie bis zur Abscisse $q = 0$ verlängert, wird sich mehr oder weniger annähernd der Werth für die specifische Drehung der reinen Substanz ergeben.

Dass die durch solche Extrapolationen gefundenen Zahlen mit Vorsicht aufzunehmen sind, ist selbstverständlich. Um grössere Sicherheit zu erhalten, darf nicht unterlassen werden, die Untersuchung mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen; stimmen dann die für die Constante A erhaltenen Werthe nahe überein, so wird man das Mittel derselben als die gesuchte wirkliche specifische Drehung der Substanz ansehen dürfen, im anderen Falle ist auf das ganze Vorhaben zu verzichten.

In Folge der Löslichkeitsverhältnisse ist nun aber bei vielen activen Körpern die Berechnung ihrer ursprünglichen specifischen Rotation sehr erschwert. Nach den obigen Erfahrungen wird es nur in solchen Fällen möglich sein, zuverlässige Zahlen zu erhalten, wo sich Lösungen mit mindestens 50 Proc. activer Substanz herstellen lassen und ferner die ermittelte Drehungscurve nicht zu sehr von der geraden Linie abweicht. Bei allen schwer löslichen Substanzen ist somit keine Hoffnung vorhanden, zur Kenntniss ihrer specifischen Drehung in reinem Zustande zu gelangen.

§. 36. Nach dem vorhin angegebenen Verfahren habe ich versucht, die specifische Rotation eines festen Körpers zu bestimmen und es ist hierzu der gewöhnliche Campher gewählt worden.

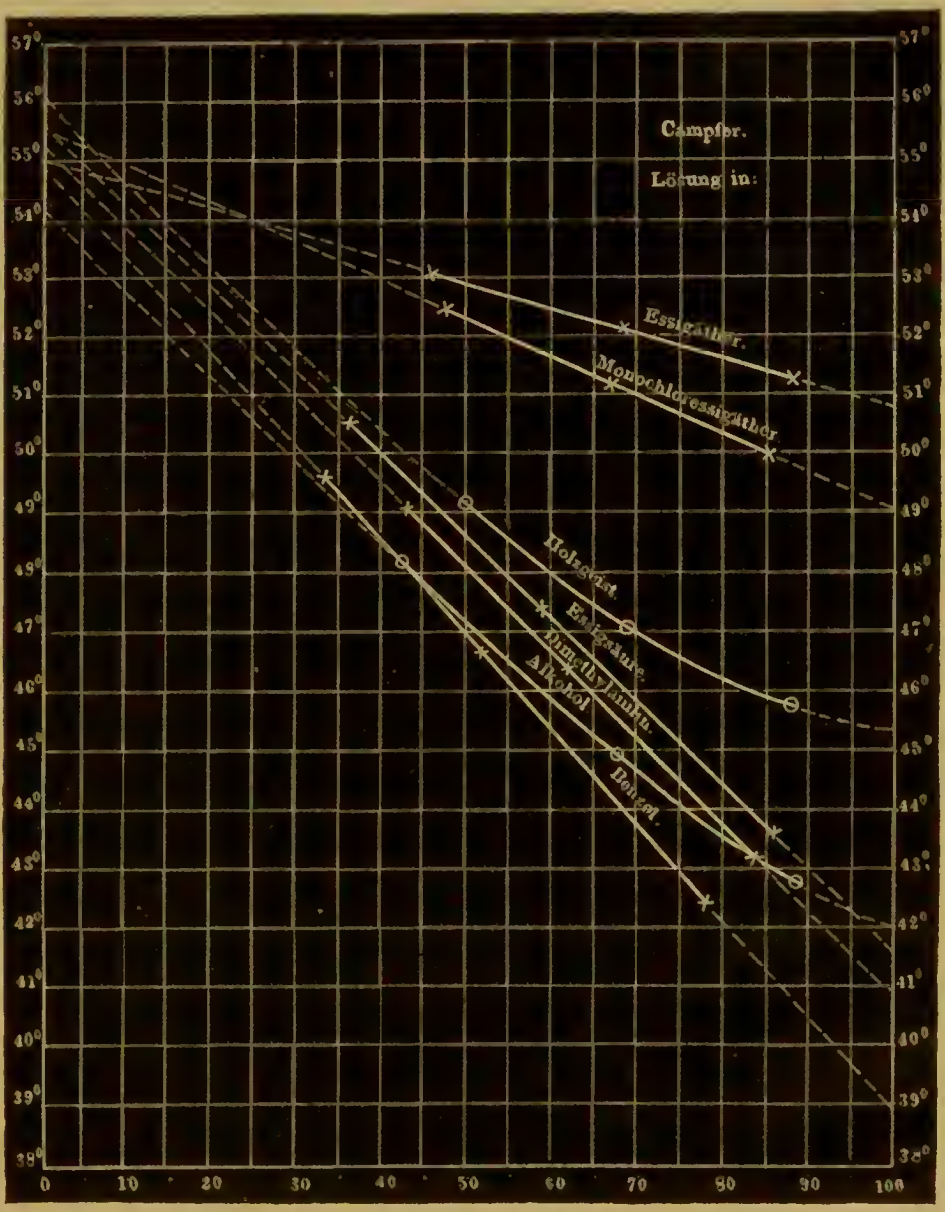
Der angewandte Campher wurde erst durch Destillation aus einer weit- und kurzhalsigen Retorte gereinigt, wobei beim Beginn des Erhitzens stets ölige, nicht erstarrende Tropfen übergingen, welche man

beseitigte. Der Siedepunkt betrug 204°, der Schmelzpunkt 175°. — Als Lösungsmittel dienten eine Anzahl beliebiger reiner Präparate, nämlich Essigsäure, essigsaures Aethyl, monochloressigsaures Aethyl, Benzol, Dimethylanilin, Holzgeist und Alkohol. Die Drehungswinkel wurden sämmtlich mit Hülfe des Wild'schen Instrumentes bestimmt.

Lösungsmittel	Lösung Nr.	In 100 Gewthln. Lösung		Specif. Gewicht bei 20°	Ablenkung für $l = 2{,}1979$ dcm bei $20^0 = \alpha$	$[\alpha]_D$
		Campher p	Lösungsmittel q	d		
Essigsäure	I.	65,2519	34,7481	0,98983	72,117°	50,801°
	II.	39,7183	60,2817	1,01128	41,652°	47,181°
	III.	15,8819	84,1181	1,03389	15,887°	44,021°
Essigäther	I.	53,7260	46,2740	0,93269	58,492°	53,109°
	II.	34,5489	65,4511	0,91987	36,520°	52,283°
	III.	14,9221	85,0779	0,90686	15,290°	51,408°
Monochloressigäther	I.	54,2184	45,7816	1,04206	65,356°	52,631°
	II.	31,3990	68,6010	1,08670	38,340°	51,123°
	III.	14,2332	85,7668	1,12243	17,543°	49,961°
Benzol	I.	63,1250	36,8750	0,93067	63,575°	49,236°
	II.	49,6359	50,3641	0,91920	47,097°	46,966°
	III.	24,3169	75,6831	0,89910	20,638°	42,948°
Dimethylanilin	I.	57,1519	42,8481	0,95997	59,533°	49,370°
	II.	36,0428	63,9572	0,95914	35,151°	46,263°
	III.	15,1028	84,8972	0,95813	13,708°	43,101°
Holzgeist	I.	49,3866	50,6134	0,88093	46,840°	48,996°
	II.	30,3154	69,6846	0,85318	26,820°	47,179°
	III.	11,2590	88,7410	0,82700	9,382°	45,844°
Alkohol	I.	54,7281	45,2719	0,88021	50,634°	47,823°
	II.	49,8142	50,1858	0,87194	44,806°	46,934°
	III.	30,1620	69,8380	0,84031	25,013°	44,901°
	IV.	15,0920	84,9080	0,81752	11,840°	43,661°
	V.	9,6883	90,3117	0,80943	7,378°	42,806°

Bei sämmtlichen Lösungen nimmt die specifische Drehung mit steigendem Gehalt an inactivem Bestandtheil q ab, je nach der Natur der letzteren aber in sehr verschiedenem Grade. Die graphische Darstellung, Fig. 19, ergiebt, dass diese Verminderungen sich fast genau

Fig. 19.



durch gerade Linien ausdrücken, wenn als Lösungsmittel Essigsäure, Essigäther, Monochloressigäther, Benzol oder Dimethylanilin benutzt wird, es muss also bei diesen Substanzen die Formel $[\alpha] = A + Bq$ anwendbar sein. Bei Holzgeist und Alkohol sind dagegen die Abweichungen von der geraden Linie zu gross und es wurde hier die Formel

$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$ der Rechnung unterlegt. Die folgende Tabelle enthält 1. die aus den verschiedenen Lösungen berechneten Werthe für die Constanten A und B; 2. die daraus im Mittel abgeleitete Interpolationsformel; 3. das mit Hülfe der letzteren berechnete specifische Drehungsvermögen der angewandten Lösungen und die Differenz desselben von den in der vorhergehenden Tabelle angeführten Beobachtungswerthen:

	1			2	3		
Lösungsmittel	$[\alpha] = A - Bq$ berechn. aus Lösung	A	B	Mittel	Lösung	$[\alpha]$ berechn.	Diff. von d. Beobacht.
Essigsäure	I. u. II.	55,73	0,1418	$[\alpha]_D = 55{,}49 - 0{,}1372\,q$	I.	50,72	— 0,08
	II. u. III.	55,17	0,1326		II.	47,22	+ 0,04
	I. u. III.	55,58	0,1373		III.	43,95	— 0,07
Essigäther	I. u. II.	55,11	0,04307	$[\alpha]_D = 55{,}15 - 0{,}04383\,q$	I.	53,12	+ 0,01
	II. u. III.	55,21	0,04458		II.	52,28	0,00
	I. u. III.	55,14	0,04384		III.	51,41	0,00
Monochloressigäther	I. u. II.	55,65	0,06608	$[\alpha]_D = 55{,}70 - 0{,}06685\,q$	I.	52,64	+ 0,01
	II. u. III.	55,77	0,06769		II.	51,12	0,00
	I. u. III.	55,69	0,06677		III.	49,97	+ 0,01
Benzol	I. u. II.	55,45	0,1683	$[\alpha]_D = 55{,}21 - 0{,}1630\,q$	I.	49,19	— 0,05
	II. u. III.	54,96	0,1587		II.	47,00	+ 0,03
	I. u. III.	55,21	0,1620		III.	42,87	— 0,08
Dimethylanilin	I. u. II.	55,68	0,1472	$[\alpha]_D = 55{,}78 - 0{,}1491\,q$	I.	49,40	+ 0,03
	II. u. III.	55,92	0,1510		II.	46,25	— 0,01
	I. u. III.	55,76	0,1491		III.	43,13	+ 0,03
Holzgeist	I. II. III.	$[\alpha]_D = 56{,}15 - 0{,}1749\,q + 0{,}0006617\,q^2$					
Alkohol	I. III. V.	$[\alpha]_D = 54{,}38 - 0{,}1614\,q + 0{,}0003690\,q^2$ [1])			II. IV.	47,21 43,33	+ 0,28 — 0,33

[1]) Die Formel $[\alpha] = A + \frac{Bq}{C+q}$ giebt $[\alpha]_D = 54{,}83 - \frac{42{,}879\,q}{231{,}82 + q}$.

Vergleicht man nun die unter Anwendung der verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Werthe für die Constanten A mit einander, so ergiebt sich eine Uebereinstimmung derselben, welche in Anbetracht der erheblichen Extrapolationen, die nach der Abscisse $q = 0$ hin 35 bis 50 Proc. betragen, als eine sehr nahe bezeichnet werden kann, und man darf daher das Mittel dieser Zahlen als die wirkliche specifische Drehung des reinen Camphers ansehen. Die vom Lösungsmittel abhängigen Constanten B schwanken dagegen sehr bedeutend. Wird aus den Formeln die specifische Rotation für die beiden Grenzen $q = 0$ und $q = 100$ entnommen, so resultiren folgende Werthe, aus denen hervorgeht, bis zu welchem Grade die verschiedenen inactiven Flüssigkeiten das Drehungsvermögen des Camphers verändern können:

Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ für $q = 0$ Reine Substanz	$[\alpha]_D$ für $q = 100$ Unendl. Verdünnung	Ganze Veränderung
Essigsäure	55,5°	41,8°	13,7°
Essigäther	55,2°	50,8°	4,4°
Monochloressigäther .	55,7°	49,0°	6,7°
Benzol	55,2°	38,9°	16,3°
Dimethylanilin . . .	55,8°	40,9°	14,9°
Holzgeist	56,2°	45,3°	10,9°
Alkohol	54,4°	41,9°	12,5°

Aus den für die reine Substanz erhaltenen Zahlen ergiebt sich schliesslich im Mittel die ursprüngliche specifische Drehung $A_D^{\cdot}$ des Camphers bei der Temperatur 20° zu:

$$A_D = 55{,}4^\circ$$

mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,4°.

§. 37. Auf dieselbe Weise ist die *wahre Drehungsconstante des Rohrzuckers* durch Tollens [1]) und gleichzeitig durch Schmitz [2]) bestimmt worden, allerdings nur unter Anwendung von Wasser als Lösungsmittel. Bei Zucker nimmt die specifische Drehung bei steigender Verdünnung zu, oder also mit der Concentration ab, indess sind die Veränderungen nur gering. Tollens untersuchte 17 Lösungen, von welchen die concentrirteste, 69,2144 Gew.-Proc. Zucker enthaltend, die specifische Drehung $[\alpha]_D = 65{,}490^\circ$, die verdünnteste mit 3,8202 Proc. den Werth $[\alpha]_D = 66{,}803^\circ$ gab. Aus den Versuchen ergaben sich zur Berechnung der specifischen Rotation beliebiger Lösungen mit Zugrunde-

[1]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1403. — [2]) Schmitz, ebend. 1877, 1414. Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1878, 48.

legung ihres Procentgehaltes an Zucker $= p$, oder des Procentgehaltes an Wasser $= q$, folgende Interpolationsformeln:

a) Für stärkere Lösungen mit 18 bis 69 Proc. Zucker:

I. $[\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015035\,p - 0{,}0003986\,p^2.$

II. $[\alpha]_D = 63{,}904 + 0{,}064686\,q - 0{,}0003986\,q^2.$

b) Für schwächere Lösungen bis zum Zuckergehalt von 18 Proc.:

III. $[\alpha]_D = 66{,}810 - 0{,}015553\,p - 0{,}000052462\,p^2.$

IV. $[\alpha]_D = 64{,}730 + 0{,}026045\,q - 0{,}000052462\,q^2.$

Aus den Formeln I. oder II. ergiebt sich, indem man $p = 100$ oder $q = 0$ setzt, die specifische Rotation des wasserfreien Zuckers zu:

$$A_D = 63{,}90^0.$$

Schmitz untersuchte folgende acht Lösungen:

Lösung	In 100 Gewthln. Lösung		Specif. Gew. bei 20^0	Concentration	Ablenkung	$[\alpha]_D$
	Zucker p	Wasser q	d	$c = pd$	α für 100 mm bei 20^0	
I.	64,9775	35,0225	1,31650	85,5432	$56{,}134^0$	65,620
II.	54,9643	45,0357	1,25732	69,1076	45,533	65,919
III.	39,9777	60,0223	1,17664	47,0392	31,174	66,272
IV.	25,0019	74,9981	1,10367	27,5938	18,335	66,441
V.	16,9926	83,0074	1,06777	18,1442	12,064	66,488
VI.	9,9997	90,0003	1,03820	10,3817	6,912	66,574
VII.	4,9975	95,0025	1,01787	5,0868	3,388	66,609
VIII.	1,9986	98,0014	1,00607	2,0107	1,343	66,802

Mit Bezug auf q leitet sich aus diesen Bestimmungen die Formel:

$$[\alpha]_D = 64{,}156 + 0{,}051596\,q - 0{,}00028052\,q^2$$

ab, nach welcher dem reinen Zucker bei der Temperatur 20^0 die Drehungsconstante

$$A_D = 64{,}16^0$$

zukommt. Dieser Werth unterscheidet sich von dem durch Tollens gefundenen nur um $0{,}26^0$ [1]).

[1]) Dieser kleine Unterschied kann zum Theil dadurch bedingt sein, dass Tollens die specifischen Gewichte der Zuckerlösungen bei der Temperatur $17\frac{1}{2}^0$ bestimmte, Schmitz dagegen bei 20^0. Die Messung der Drehungswinkel wurde von beiden Beobachtern bei 20^0 ausgeführt.

Tollens [1]) hat, wie schon früher Biot [2]), versucht, die Drehung des wasserfreien Rohrzuckers direct zu bestimmen, indem derselbe geschmolzen und in Form von Platten gegossen wurde. Hierbei ergab sich ein bedeutend niedrigerer Werth als der berechnete, nämlich $[\alpha]_D = 46{,}9^0$. Diese Abweichung ist indess nicht auffallend, da der Zucker beim Erhitzen bedeutende Veränderungen erfährt, die sich durch eintretende Gelbfärbung, sowie durch das erlangte starke Reductionsvermögen für Kupfersalze kundgeben. Auch nach dem Auflösen in Wasser zeigt dann ein solcher Zucker eine bedeutend geringere specifische Drehung als früher, und zwar ist die Abnahme um so grösser, je längere Zeit die Schmelzung gedauert hat, Hesse [3]). Wahrscheinlich findet hierbei Bildung von inactiver Glycose statt.

§. 38. Die *wahre specifische Rotation der rechtsdrehenden Glycose* (Traubenzucker) wurde von Tollens [4]) ermittelt, und zwar mit Bezug auf das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und das Anhydrid. Die angewandten wässerigen Lösungen (mit p Gew.-Proc. Glycose) und die dafür gefundenen, sowie mittelst der nachstehenden Interpolationsformeln berechneten Werthe für $[\alpha]_D$ waren folgende:

Lösung Nr.	Glycose-Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$			Wasserfreie Glycose $C_6H_{12}O_6$		
	p	$[\alpha]_D$ bei 20° gefunden	$[\alpha]_D$ berechnet	p	$[\alpha]_D$ bei 20° gefunden	$[\alpha]_D$ berechnet
I.	8,4501	48,50°	48,08°	7,6819	53,35°	52,89°
II.	10,2216	48,18	48,12	9,2924	53,00	52,94
III.	10,3083	47,99	48,13	9,3712	52,79	52,94
IV.	11,0675	48,20	48,14	10,0614	53,02	52,96
V.	11,6907	48,16	48,16	10,6279	52,97	52,98
VI.	14,2459	48,34	48,23	12,9508	53,17	53,05
VII.	20,4832	48,55	48,41	18,6211	53,40	53,25
VIII.	34,7753	48,76	48,94	31,6139	53,64	53,83
IX.	44,8175	49,41	49,40	40,7432	54,35	54,34
X.	48,3870	49,70	49,59	43,9883	54,67	54,54
XI.	53,7534	49,66	49,88	48,8667	54,62	54,87
XII.	58,3254	50,15	50,15	53,0231	55,16	55,17
XIII.	90,8722	52,45	52,54	82,6111	57,70	57,80

[1]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1413. — [2]) Biot, Mém. de l'Acad. **13**, 130. — [3]) Hesse, Liebig's Ann. **192**, 167. — [4]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 1531.

(Da die Moleculargewichte von $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und $C_6H_{12}O_6$, somit auch die betreffenden Werthe für p im Verhältniss von 198 : 180 = 11 : 10 zu einander stehen, so müssen umgekehrt die specifischen Drehungen des Hydrats und Anhydrid sich wie 10 : 11 verhalten.)

Wie man sieht, vermehrt sich die specifische Drehung bei zunehmender Concentration oder nimmt umgekehrt mit der Verdünnung ab. Die Glycose zeigt somit ein dem Rohrzucker entgegengesetztes Verhalten.

Für das Glycose-Hydrat ergiebt sich aus den Versuchen die Formel:

$$[\alpha]_D = 47{,}925 + 0{,}015534\,p + 0{,}0003883\,p^2,$$

oder mit Bezug auf den Procentgehalt der Lösung an Wasser = q:

$$[\alpha]_D = 53{,}362 - 0{,}093194\,q + 0{,}0003883\,q^2.$$

Für die wasserfreie Glycose erhält man durch Erhöhung der vorstehenden Werthe um $^1/_{10}$ die Gleichungen:

$$[\alpha]_D = 52{,}718 + 0{,}017087\,p + 0{,}0004271\,p^2,$$
$$[\alpha]_D = 58{,}698 - 0{,}10251\,q + 0{,}0004271\,q^2.$$

Aus den obigen Formeln resultirt endlich als wahre Drehungsconstante:

für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$	$A_D = 53{,}36^0$,
„ $C_6H_{12}O_6$	$A_D = 58{,}70^0$.

§. 39. Campher, Rohrzucker und Glycose [1]) sind bis jetzt die einzigen festen Substanzen, deren specifische Rotation im reinen Zustande mit Sicherheit ermittelt worden ist. Es liegen zwar noch für eine grosse Zahl von Körpern Versuche über die Veränderlichkeit ihrer specifischen Drehung vor, allein die betreffenden Beobachter haben fast durchweg nur verdünnte Lösungen mit wenigen Procenten an activer Substanz angewandt, die erhaltenen Werthe geben somit bloss einige Punkte am äussersten Ende der Curven an, wo das Rotationsvermögen bereits die grösste Veränderung angenommen hat, und sie sind daher zur Berechnung der Constante A nicht zu verwenden. Dies ist in den meisten Fällen auch schon aus dem Grunde nicht möglich, weil bei den Versuchen nicht die gewichts-procentische Zusammensetzung, resp. die Dichte der Lösungen bestimmt wurde, sondern bloss die Concentration derselben, d. h. die Anzahl Gramme Substanz in 100 cbcm. Zur Ableitung der einzelnen Werthe von $[\alpha]$ würde dies genügen, allein die Berechnung von A ist, wie §. 25 erörtert, bei diesem Verfahren ausgeschlossen.

---

[1]) Für Weinsäure hat Arndtsen (§. 19) die Abhängigkeit der specifischen Rotation von der Wassermenge ermittelt und die Formel $[\alpha]_D = 1{,}95 + 0{,}1303\,q$ aufgestellt, wonach der reinen Substanz der Werth $A_D = 1{,}95$ zukommt. Da indessen die Zahl der untersuchten Lösungen nur eine geringe war, so ist noch eine Verification der obigen Constanten erforderlich.

In der chemischen Literatur findet man ferner noch viele Zahlenangaben über specifische Drehung, welche entsprechend der alten Ansicht, dass jene Grösse eine unveränderliche sei, bloss aus der Untersuchung einer einzigen Lösung der activen Substanz abgeleitet sind. Demgemäss wird der Procentgehalt oder die Concentration nicht mitgetheilt, und ebenso fehlt in den meisten Fällen sogar die Angabe des Lichtstrahls, auf den sich die Drehung bezieht. So ist z. B. als specifische Drehung der Weinsäure in manchen Lehrbüchern kurzweg $[\alpha] = + 9{,}6^0$ angeführt. Wie aus der §. 19 mitgetheilten Tabelle hervorgeht, kann aber die specifische Rotation dieser Substanz, wenn der Gehalt derselben in 100 Thln. Lösung zwischen 10 und 90 Proc. variirt, für den gelben Strahl D: $3{,}25^0$ bis $13{,}68^0$, für den grünen Strahl b: $1{,}08^0$ bis $16{,}40^0$ und den blauen Strahl c sogar $- 6{,}51^0$ bis $+ 18{,}64^0$ betragen. — Als specifische Drehung des Rohrzuckers findet man $[\alpha] = + 73^0$ bis 74^0 angegeben, ohne dass beigefügt wird, dass diese Zahl sich auf die Uebergangsfarbe bezieht, während z. B. für den derselben nahestehenden gelben Strahl D nach §. 37 für Lösungen mit z. B. 25 Proc. Zucker $[\alpha]_D = 66{,}44^0$ beträgt und ausserdem die specifische Rotation für diesen Strahl je nach der Concentration zwischen den Grenzen 64^0 und 67^0 schwanken kann. — Dass solche Angaben, wie übrigens auch schon §. 23 bemerkt, vollständig ohne Werth sind, ist nach allem Vorhergehenden klar.

§. 40. Die specifische Drehung, welche ein activer Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine constante Grösse und kann daher als *charakteristisches Merkmal der Substanz* dienen. Wenn ihr aber dieser Werth zukommen soll, ist es ganz unerlässlich, dass der betreffenden Zahl für $[\alpha]$ folgende Angaben beigefügt werden:

1. Der Lichtstrahl, auf den sich die Drehung bezieht. (Das Zeichen desselben wird hinter die Klammer gesetzt.)
2. Die Natur des Lösungsmittels. (Wasser, Alkohol etc. Bei letzterem ist entweder der Procentgehalt oder das specifische Gewicht mitzutheilen.)
3. Die Menge activer Substanz in 100 Gewthln. Lösung (der Procentgehalt p) oder die Anzahl Gramme in 100 cbcm (die Concentration c).
4. Die Temperatur t, welche die Flüssigkeit bei der Bestimmung des Drehungswinkels besass. Bei der nämlichen Temperatur ist die Ermittelung des specifischen Gewichts der Lösung oder die Volumbestimmung im Messkölbchen vorzunehmen.
5. Die Drehungsrichtung (rechtsdrehend +, linksdrehend —).

Die Form, in welcher die specifischen Drehungen mitzutheilen sind, kann folgende sein:

z. B.:

Rohrzucker (Lösung in Wasser, $p = 16{,}993$, $t = 20^0$)
$[\alpha]_D = +66{,}49^0$.

Laurineencampher (Lösung in Alkohol vom specifischen Gewicht 0,796 bei 20^0, $p = 15{,}092$, $t = 20^0$) $[\alpha]_D = +43{,}66^0$.

Santonin (Lösung in Alkohol von 97 vol.-proc., $c = 2$, $t = 15^0$)
$[\alpha]_D = -174{,}00^0$.

Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ (Lösung in Alkohol von 80 vol.-proc., $c = 1$, $t = 15^0$) $[\alpha]_D = -158{,}63^0$.

„ (Lösung in Alkohol von 80 vol.-proc., $c = 6$, $t = 15^0$) $[\alpha]_D = -144{,}92^0$.

„ (Lösung in einem Gemisch von 2 Volumthln. Chloroform + 1 Volumthl. 97 vol.-proc. Alkohol, $c = 5$, $t = 15^0$) $[\alpha]_D = -140{,}50^0$.

Hesse[1]) hat in dieser Weise für eine grosse Zahl von activen Körpern die ihnen in gewissen Lösungen zukommenden specifischen Rotationen ermittelt, und es sind dessen Angaben als charakteristische Constanten der Stoffe von erheblichem Werth, wenn es sich um Nachweis der Reinheit oder Identität von Präparaten handelt.

In allen Fällen ist es zweckmässiger, den Procentgehalt p der Lösungen, nicht die Concentration c, anzugeben, und also die specifische Drehung nach der Formel $[\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . d . p}$ zu berechnen, wozu allerdings die Bestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeit nothwendig ist. Die mitgetheilten Zahlen können dann wenigstens, wenn mehrere Lösungen untersucht worden sind, zur Berechnung der specifischen Rotation der reinen Substanz dienen. Dies ist dagegen, wie schon mehrfach erwähnt, nicht der Fall, wenn bloss die Concentration mit Hülfe eines Messkölbchens ermittelt und die specifische Drehung nach der allerdings etwas bequemeren Formel $[\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . c}$ berechnet wird.

§. 41. *Moleculares Drehungsvermögen.* Die specifische Rotation $[\alpha]$ ist von Biot häufig auch mit dem Namen moleculares Drehungsvermögen bezeichnet worden, und zwar wie §. 10 bemerkt, um anzudeuten, dass die Rotationskraft der Flüssigkeiten den Moleeülen selbst innewohne.

Von Wilhelmy[2]), Hoppe-Seyler[3]) und später von Kroeke[4]) wurde dann aber diese Benennung auf eine andere Grösse übertragen,

---

[1]) Hesse, Liebig's Ann. 176, 89, 189; 178, 260; 182, 128. Hesse bezeichnet die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung mit p, es ist aber entschieden zweckmässiger, hierfür den Buchstaben c (Concentration) zu wählen, und mit p den eigentlichen Procentgehalt (die Gewichtstheile Substanz in 100 Gewthln. Lösung) auszudrücken. — [2]) Wilhelmy, Pogg. Ann. 81, 527. — [3]) Hoppe-Seyler, Journ. f. prakt. Chem. [1] 89, 273. — [4]) Kroeke, Journ. f. prakt. Chem. [2] 5, 6.

nämlich auf diejenige, welche man erhält, wenn die specifische Drehung eines Körpers mit dessen Moleculargewicht P multiplicirt wird. Da aber hierbei unbequem grosse Zahlen resultiren, so ist es nach dem Vorgange von Krecke vorzuziehen, dieselben sämmtlich durch 100 zu theilen. Das moleculare Drehungsvermögen $[M]$ ist hiernach:

$$[M] = \frac{P[\alpha]}{100},$$

und es drückt dasselbe den Drehungswinkel aus, welchen eine gleiche Anzahl in der Volumeinheit enthaltener Molecüle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselben hindurchgeht.

Mit Hülfe der obigen Formel ist versucht worden, Beziehungen zwischen dem Drehungsvermögen einer activen Substanz und demjenigen seiner Derivate aufzufinden, und man glaubte hierbei multiple Verhältnisse constatiren zu können (Krecke[1]), Landolt[2]). Bei diesen Vergleichungen sind indess, wie es früher gebräuchlich war, specifische Drehungen in Betracht gezogen worden, welche bloss aus der Untersuchung einer einzelnen Lösung des activen Körpers abgeleitet waren, während es jetzt nach §. 34 erwiesen ist, dass hierfür allein die den reinen Substanzen zukommenden Constanten A benutzt werden dürfen. Ehe daher das vermuthete sogenannte Gesetz der multipeln Drehungen zur Besprechung reif ist und als erwiesen betrachtet werden kann, bedarf es noch einer grossen Zahl weiterer Versuche.

[1]) Krecke, Journ. f. prakt. Chem. [2] 5, 6. — [2]) Landolt, Ber. der deutsch. chem. Ges. 1873, 1073.

V.

Methoden zur Bestimmung der specifischen Drehung.

§. 42. Zur Berechnung der specifischen Drehung nach den §§. 20 und 21 aufgestellten Formeln:

I. (für flüssige Substanzen) $[\alpha] = \frac{100 . \alpha}{L . d}$,

II. (für Lösungen) $[\alpha] = \frac{10^4 . \alpha}{L . p . d}$,

III. („ „) $[\alpha] = \frac{10^4 . \alpha}{L . c}$,

ist die experimentelle Ermittelung folgender Grössen nöthig:

1. Messung des Drehungswinkels α für einen bestimmten Lichtstrahl.
2. Messung der Länge L der Flüssigkeitsröhre in Millimetern.
3. Bestimmung des Gehaltes p an activer Substanz in 100 Gewthln. Lösung.
4. Bestimmung des specifischen Gewichtes d der activen Flüssigkeit.
5. Bestimmung der Concentration c, d. h. der Gramme activer Substanz in 100 ebem Lösung.

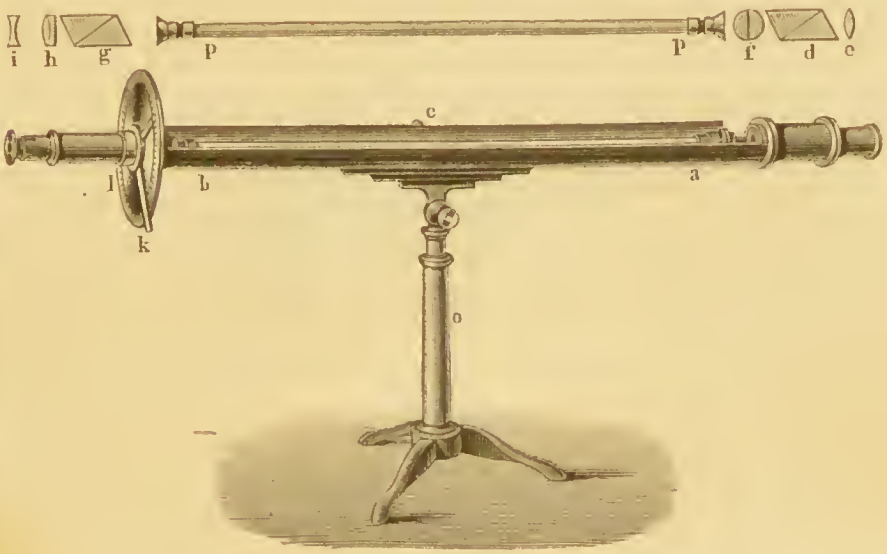
Will man die specifische Rotation eines gelösten festen Körpers bloss als charakteristisches Merkmal derselben bestimmen, so genügt Formel III., welche die Kenntniss der Concentration verlangt. Soll dagegen die specifische Drehung der reinen activen Substanz aus einer Anzahl Lösungen derselben abgeleitet werden, so ist, wie §. 25 erörtert, die Anwendung der Formel II., d. h. Bestimmung des Procentgehaltes und specifischen Gewichtes erforderlich.

A. Ermittelung des Drehungswinkels.

Polarisationsapparate.

§. 43. *Apparat zur qualitativen Prüfung des Drehungsvermögens.* Handelt es sich zunächst bloss darum, eine Substanz zu untersuchen, ob dieselbe optisch activ ist oder nicht, und in welchem Sinne sie in dem ersten Falle dreht, so kann der Fig. 20 abgebildete Apparat angewandt werden, welcher gestattet, auch sehr schwache Wirkungen zu erkennen [1]).

Fig. 20.



Eine im Querdurchschnitt halbkreisförmige Messingrinne *a b*, welche mit einem ebensolchen Deckel *c* verschliessbar ist, so dass eine Röhre entsteht, trägt an dem Ende *a* in einer festen Hülse das polarisirende Nicol *d*. Vor demselben liegt die Convexlinse *e*, und anderseits bei *f* eine sogenannte Soleil'sche Doppelplatte, bestehend aus zwei mit senkrechter Fuge aneinanderstossenden Quarzplatten, von welchen die eine aus rechtsdrehendem, die andere aus linksdrehendem Bergkrystall geschliffen ist und deren Dicke entweder 3,75 oder 7,5 mm beträgt. Am anderen Ende der Rinne befindet sich das drehbare Nicol *g*, sowie ein kleines Galiläi'sches Fernrohr, bestehend aus dem Objectiv *h* und dem Ocular *i*.

[1]) Diese Apparate werden von F. Schmidt & Haensch in Berlin (Stallschreiberstrasse 4) verfertigt. Optisch gleich, mechanisch aber etwas einfacher eingerichtete Instrumente (beschrieben von C. Neubauer in Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. **16**, 213), welche zur Untersuchung des Weines auf Traubenzucker bestimmt sind, aber auch für alle anderen activen Substanzen sich gebrauchen lassen, liefert die optische Werkstätte von Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. H.

Die Bewegung des Nicols geschieht mittelst des Griffes k, und um wenigstens annähernd die Stärke der Drehung messen zu können, ist ein kleiner Theilkreis l angebracht. In die Rinne lassen sich die mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllten Glasröhren $p\,p$ legen, deren abgeschliffene Enden durch runde Glasplatten und übergeschraubte Deckel verschliessbar sind. Das ganze Instrument wird von einem Stativ o getragen. Da es zur Erkennung sehr schwacher Drehungen nöthig ist, dicke Flüssigkeitsschichten anzuwenden, so wird zweckmässig der Apparat so eingerichtet, dass die Rinne das Einlegen von 5 bis 6 dem langen Röhren gestattet. Diese Anordnung verbunden mit der Benutzung der Soleil'schen Doppelplatte giebt dem Instrumente seine Empfindlichkeit.

Beim Gebrauche des Apparates wird das Ende m gegen eine hellleuchtende Flamme gerichtet, wozu am besten die Gaslampe Figur 25 dient, und das Ocular des Fernrohres so geschoben, dass die Quarzdoppelplatte mit ihrer senkrechten Trennungsfuge scharf erscheint. Die Flüssigkeitsröhre soll noch nicht eingeschaltet sein. Durch Drehen des Analysators g gelingt es leicht, eine Stellung desselben zu finden, bei welcher die beiden Hälften des Gesichtsfeldes eine ganz gleichmässige röthlich violette Färbung zeigen, die sich bei der geringsten Hin- und Herbewegung des Nicols so ändert, dass der eine Halbkreis roth, der andere blau erscheint. Das Zustandekommen dieses sogenannten empfindlichen Farbentones wird später beim Soleil'schen Saccharimeter §. 78 erörtert werden. Hat man vollkommene Gleichheit der beiden Felder hergestellt, welche an der Theilung dem Nullpunkt entsprechen soll, und man legt nun die Röhre mit der zu prüfenden Flüssigkeit in die Rinne, so tritt im Falle die Substanz activ ist, Ungleichfarbigkeit auf. Um zu erkennen, ob Rechts- oder Linksdrehung vorliegt, hat man vorher bei dem betreffenden Apparat ein für alle Mal zu ermitteln, welche Lage das rothe resp. blaue Feld hat, wenn ein Körper von bekannter Rotationsrichtung, z. B. rechtsdrehende Rohrzuckerlösung, eingeschaltet wird. Giebt die zu untersuchende Substanz die gleiche Anordnung der zwei Farben, so ist sie ebenfalls rechtsdrehend; zeigt sich dagegen Vertauschung, so muss sie linksdrehend sein. Ferner tritt bei einem rechtsactiven Körper wieder Gleichfarbigkeit der zwei Bildhälften ein, wenn man den Analysator nach rechts, d. h. in der Richtung des Uhrzeigers dreht, bei einem linksactiven bei der Bewegung nach links. Die Stellung, welche der Zeiger an der Kreistheilung bei der Farbengleichheit hat, giebt den Ablenkungswinkel.

An Stelle dieses Instrumentes kann selbstverständlich auch jeder der folgenden Polarisationsapparate dienen, der Vorzug des obigen besteht bloss in seiner Empfindlichkeit und der leichten Orientirung über die Richtung der Drehung.

§. 44. Zur *genauen Messung des Drehungswinkels* sind verschiedene Instrumente construirt worden, die sich ihrem Zwecke nach in zwei Classen theilen. Man hat:

1. Die sogenannten Polaristrobometer, welche den Ablenkungswinkel in Kreisgraden zu bestimmen erlauben, und sich zur Untersuchung aller activen Substanzen eignen.

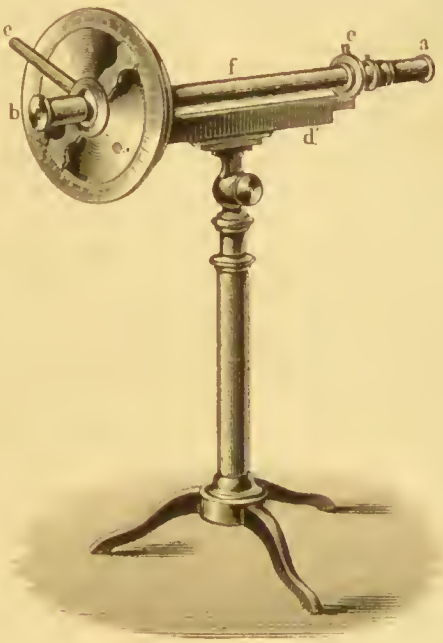
2. Die Saccharimeter. Dieselben sind speciell zur Bestimmung des Gehaltes von Rohrzuckerlösungen eingerichtet und besitzen an Stelle der Kreistheilung eine empirische Scale.

In Folgendem handelt es sich zunächst nur um die Polaristrobometer, die Beschreibung der Saccharimeter gehört in ein späteres Capitel.

a) Mitscherlich'scher Polarisationsapparat [1]).

§. 45. Dieses einfachste aller Polaristrobometer, auf welches bereits §. 5 Bezug genommen wurde, besteht bloss aus zwei Nicol'schen Prismen,

Fig. 21.



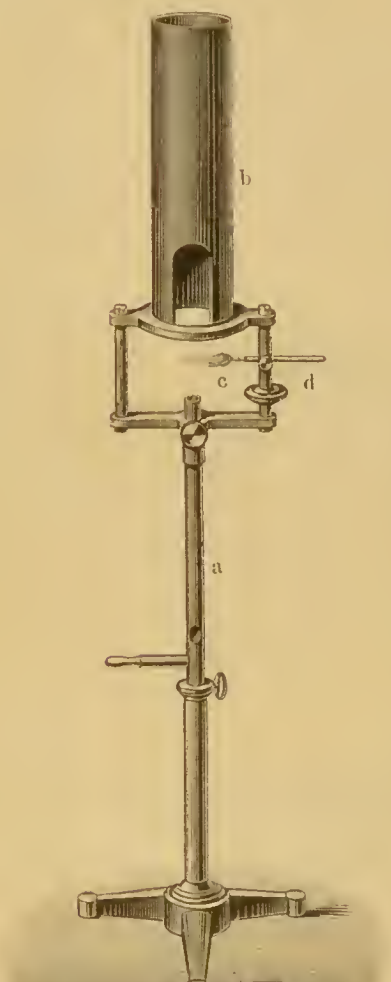
die an den Enden einer horizontalen Messing- oder Holzschiene *d*, Fig. 21, angebracht sind. Der Polarisator *a* befindet sich in einer Messinghülse, welche sich erforderlichen Falls drehen und sodann durch Anziehen der kleinen Schraube *e* feststellen lässt. Die drehbare Fassung des Analysators *b* ist mit dem Griffe *c* und zwei gegenüberstehenden Zeigern verbunden, welche entweder einen einfachen Indexstrich oder einen Nonius besitzen und über die feststehende Kreisscheibe gleiten. Die Theilung enthält ganze Grade, die Ablesung geschieht auf zehntel Grade. Zwischen die Prismen kann die Flüssigkeitsröhre *f* eingelegt werden, deren Länge

[1]) Mitscherlich, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I., S. 361. (1844.)

gewöhnlich zu 2 dem genommen wird. Behufs Vermehrung der Lichtstärke und Erzeugung eines runden Gesichtsfeldes ist in der den Polarisator enthaltenden Hülse noch eine kleine Convexlinse angebracht.

§. 46. Zur Benutzung des Mitscherlich'schen Apparates ist es am zweckmässigsten, *homogenes gelbes Natriumlicht* anzuwenden und also die Ablenkungswinkel für den Strahl *D* zu bestimmen. Um eine Natriumflamme von längerer Dauer zu erhalten, kann die Fig. 22 gezeichnete Lampe [1]) benutzt werden, die aus einem vertical verstellbaren Bunsen'schen Brenner *a* besteht, über welchem das mit Ausschnitt versehene Blechkamin *b* sich befindet. An der drehbaren Säule *d* ist horizontal eine kleine Stange angebracht, die am Ende einen Bündel feiner Platindrähte trägt. Dieselben sind so gebogen, dass sie einen spitzen kleinen Löffel *c* bilden. Füllt man die Höhlung mit gut getrocknetem Kochsalz und rückt den Löffel an den vorderen Rand der Flamme, so zieht sich das geschmolzene Salz in die Spitze empor und erzeugt bei der Verdampfung eine intensive gelbe Färbung. — An Stelle dieser Vorrichtung kann an der Säule *d* auch ein mit mehreren Armen versehenes, horizontal drehbares Messingkreuz angebracht werden, welches zum Anstecken von Platindrähten dient, an deren Enden Kochsalzperlen angeschmolzen sind. Ist eine Perle verdampft, so wird die nächste in die Flamme gedreht. — Statt Kochsalz lässt sich bei diesen Lampen auch calcinirte Soda anwenden; die Verflüchtigung der letzteren geht langsamer vor sich, allein die Lichtstärke ist geringer.

Fig. 22.



Bei Ausführung der Beobachtungen wird das Instrument einige Centimeter von der Flamme entfernt aufgestellt, und hinter die letztere ein schwarzer Schirm gebracht, um das Einfallen fremden Lichtes zu

[1]) Nach Laurent, Dingler, Polyt. Journ. 223, 608. Bezugsquelle: Schmidt und Haensch, Berlin.

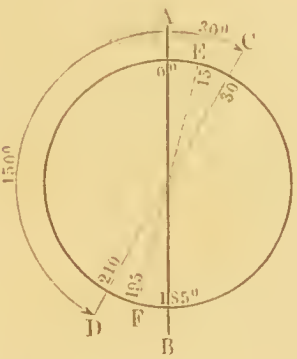
verhindern. Eine wenigstens theilweise Verfinsterung des Zimmers ist nothwendig, man wird im Allgemeinen um so besser beobachten können, je dunkler dasselbe ist.

Um zunächst den Nullpunkt zu bestimmen, legt man die Flüssigkeitsröhre leer oder mit Wasser gefüllt ein und dreht den Analysator bis die Stelle grösster Dunkelheit erscheint. Ist das runde Gesichtsfeld einigermaassen gross, so erfolgt nicht vollständige Verdunkelung der ganzen Fläche, sondern es zeigt sich ein verticaler schwarzer Streif, dessen Ränder allmälig heller werden (Fig. 23), und man sucht diesen nun durch Hin- und Herbewegen des Analysators möglichst in die Mitte des Feldes einzustellen. Indem dies mehrere Male wiederholt und das Mittel der Ablesungen genommen wird, ergiebt sich der richtige Nullpunkt. Wünscht man denselben wenigstens annähernd mit dem Nullstrich der Kreistheilung übereinstimmend zu haben, so stellt man zunächst den Index auf den letzteren ein, und dreht sodann nach dem Lösen der Schraube *c*, Fig. 21, den Polarisator bis der schwarze Streif in der Mitte erscheint. Gewöhnlich ist diese Orientirung schon vom Verfertiger des Instrumentes vorgenommen worden. Wie schon §. 4 und §. 5 erörtert wurde, tritt die Verdunkelung bei zwei um 180° entfernten Stellungen des analysirenden Prismas ein, und es ist der zweite Nullpunkt, welcher bei ungefähr 180° liegen muss, ebenfalls durch einige Beobachtungen genau zu bestimmen.

Fig. 23.

Wird nun die mit der activen Flüssigkeit gefüllte Röhre in den zuvor auf Null gestellten Apparat eingelegt, so zeigt sich das Gesichtsfeld wieder erhellt, und man hat den Analysator bei einer rechtsdrehenden Substanz um einen gewissen Winkel nach rechts, d. h. im Sinne der Bewegung des Uhrzeigers, bei einer linksdrehenden entgegengesetzt zu drehen, um von Neuem den schwarzen Streif zum Erscheinen zu bringen. Dies wiederholt sich in der um 180° entfernten Stellung. Ist hierbei die Drehungsrichtung der Flüssigkeit nicht zum Voraus bekannt, so muss folgendes beachtet werden: Gesetzt die ursprünglich in der Richtung *A B*, Fig. 24, liegende Polarisationsebene habe nach dem Durchgang durch die active Schicht die Lage *C D* angenommen, so wird die dunkle Stelle dann auftreten, wenn der Index bei 30° oder bei 210° sich befindet, und es könnte daher der Flüssigkeit entweder Rechtsdrehung um 30° oder Linksdrehung um 360° — 210° = 150° zugehören. In fast allen Fällen drückt diejenige Seite, auf welcher die kleinere Ablenkung stattfindet,

Fig. 24.



die wahre Rotationsrichtung aus. Dies würde aber nicht mehr zutreffen, wenn der Winkel mehr als 90° beträgt, was aber nur bei sehr stark activen Substanzen oder bei Anwendung von über 2 dem langen Röhren vorkommt. Die Frage kann dann aber leicht entschieden werden, indem man die Flüssigkeit entweder in einer Röhre von der halben Länge der ursprünglichen in den Apparat bringt, oder sie auf ungefähr die Hälfte ihres Gehaltes verdünnt. Die Ablenkung muss jetzt nur halb so gross werden als beim ersten Versuch, und man hat einfach zu prüfen, auf welcher Seite dies geschieht. Löscht der Analysator z. B. in der Stellung *EF*, d. h. bei 15° und 195° aus, so findet die Abnahme in der Richtung der Rechtsdrehung statt, während der nach links gemessene Winkel von 150° auf 165° steigt, was keinen Sinn hat.

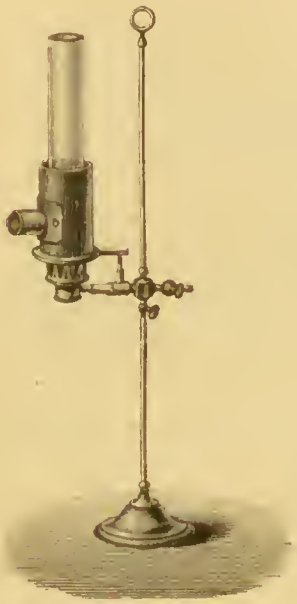
Auch bei gefüllter Röhre ist es rathsam, die Beobachtungen an den beiden um 180° entfernten Einstellungspunkten des Kreises vorzunehmen, da in Folge mangelhafter Construction und Centrirung der Nicol'schen Prismen die zwei bestimmbaren Ablenkungswinkel oft nicht unerheblich von einander abweichen. Indem man das Mittel nimmt, heben sich diese Fehler auf. Häufig besitzen die Mitscherlich'schen Apparate zwei gegenüberstehende Zeiger, deren Angaben aber bei einigermaassen guter Kreistheilung auf $^1/_{10}$ Grad immer übereinstimmen, so dass es genügt, nur einen derselben abzulesen. Die Differenzen in den einzelnen Einstellungen betragen gewöhnlich mehrere zehntel Grade; die Genauigkeit des Endresultates wird selbstverständlich um so grösser werden, je beträchtlicher die Zahl der Beobachtungen ist. Beispielsweise lassen sich folgende Ergebnisse erhalten:

	Halbkreis I.		Halbkreis II.	
	Leere Röhre Nullpunkt	Gefüllte Röhre	Leere Röhre Nullpunkt	Gefüllte Röhre
	0,2°	16,4°	180,4°	196,3°
	5	16,2	6	3
	4	15,9	3	6
	2	16,0	5	5
	3	16,2	6	6
Mittel:	0,32°	16,14°	180,48°	196,46°
Ablenkungswinkel α_D =	15,82°		15,98°	
Mittel:	15,90°			

Anstatt der Natriumflamme haben Biot und Mitscherlich zur Erzeugung homogener Strahlen auch rothe Gläser benutzt, welche vor die Oeffnung des Apparates gesetzt werden und durch die man weisses Lampenlicht dringen lässt. Die Beobachtung wird aber hierbei durch ungenügende Helligkeit sehr erschwert, ausserdem entspricht das erhaltene rothe Licht keinem scharf definirbaren Strahle. Siehe S. 43.

§. 47. Wird *weisses Tages- oder Lampenlicht* zur Beleuchtung beim Mitscherlich'schen Apparat angewandt, so lässt sich der Ablenkungswinkel für mittlere gelbe Strahlen ermitteln, welchen man, wie §. 18 erwähnt, mit α_j bezeichnet. Am zweckmässigsten dient hierbei eine Gas- oder Petrolenmlampe, deren Zugglas von einem mit seitlicher Oeffnung versehenen und inwendig mit weissem Thon ausgekleideten Blechkamin nmgeben ist. S. Fig. 25.

Fig. 25.



Legt man in den Apparat eine leere Röhre ein, so erscheint, wenn der Analysator auf die Nullpunkte gestellt wird, gerade wie bei der Natriumflamme ein schwarzer, an den Rändern verwaschener Streif, den man wieder in die Mitte des Gesichtsfeldes führt.

Wird nun die active Flüssigkeit eingeschaltet, so findet ungleich starke Drehung der verschiedenfarbigen Strahlen des weissen Lichtes statt, nnd es tritt die Erscheinung der Rotationsdispersion anf. Diese kann sich wesentlich auf zwei Arten gestalten:

1. Im Falle die Flüssigkeit nur eine schwache Drehung, und somit anch eine geringe Farbenzerstreuung besitzt, findet man beim Bewegen des Analysators den schwarzen Streif wieder, nnd zwar zeigt sich derselbe auf der einen Seite von einem blauen, anf der andern von einem rothen Saume begrenzt. Liegt links blau und rechts roth, so ist die Flüssigkeit rechtsdrehend, bei der entgegengesetzten Lage der Farben hat man eine linksdrehende Substanz. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Einstellung auf den Streifen durch Rechts- oder Linksbewegung des Analysators gesehah, wohl aber ist zu beachten, dass wenn an dem Mitscherlich'schen Apparat etwa ein Galiläi'sches Fernrohr angebracht ist, sich die obigen Verhältnisse umkehren. Die Stelle des schwarzen Streifens entspricht der Auslöschung der gelben Strahlen.

2. Wenn die active Flüssigkeit stärker circularpolarisirend ist, so erscheint der Streifen entweder breit und undeutlich, oder er lässt sich bei keiner Lage des Analysators mehr auffinden. Beim Drehen des letztern zeigen sich dann eine Reihe anf einander folgender Farbentöne. Diese entstehen dadurch, dass der Analysator je nach der Lage seines Hauptschnittes von den ungleich stark abgelenkten farbigen Strahlen eine gewisse Anzahl auslöscht, während die übrigen mit verschiedener Intensität hindnrchgehen und sich dann zn Mischfarben vereinigen. Bei Flüssigkeiten, deren Rotationsvermögen für alle Strahlen unter 90° bleibt,

ist, wenn der Analysator von seiner ursprünglichen Nullstellung aus gedreht wird, die Farbe und Ordnung der Töne im Allgemeinen folgende:

Linksdrehende Flüssigkeit		Rechtsdrehende Flüssigkeit	
Drehung des Analysators nach		Drehung des Analysators nach	
links	rechts	links	rechts
gelb	gelb	gelb	gelb
grün	orange	orange	grün
blau	roth	roth	blau
roth	blau	blau	roth
orange	grün	grün	orange
gelb	gelb	gelb	gelb

Um einen bestimmten Anhaltspunkt zur Einstellung des Analysators zu haben, wählt man diejenige Lage, bei welcher der Uebergang von Blau in Roth gerade in die Mitte des Gesichtsfeldes tritt. Derselbe entspricht der Auslöschung der gelben Strahlen und man erhält daher den Ablenkungswinkel α_j.

Bei stärkerer Drehung und Dispersion können ausser den oben angegebenen Farben noch weitere auftreten, so namentlich zwischen Blau und Roth ein röthlichvioletter Ton, welcher bei der geringsten Bewegung des Analysators in eine jener beiden Färbungen übergeht. Derselbe wird mit dem Namen der empfindlichen oder Uebergangsfarbe bezeichnet, und er erscheint, wenn von dem analysirenden Nicol gerade die mittleren gelben Strahlen nicht hindurchgelassen werden. Die Einstellung hierauf liefert wieder den Winkel α_j.

Ueber das Verhältniss der Drehungswinkel α_j und α_D zu einander siehe §. 18.

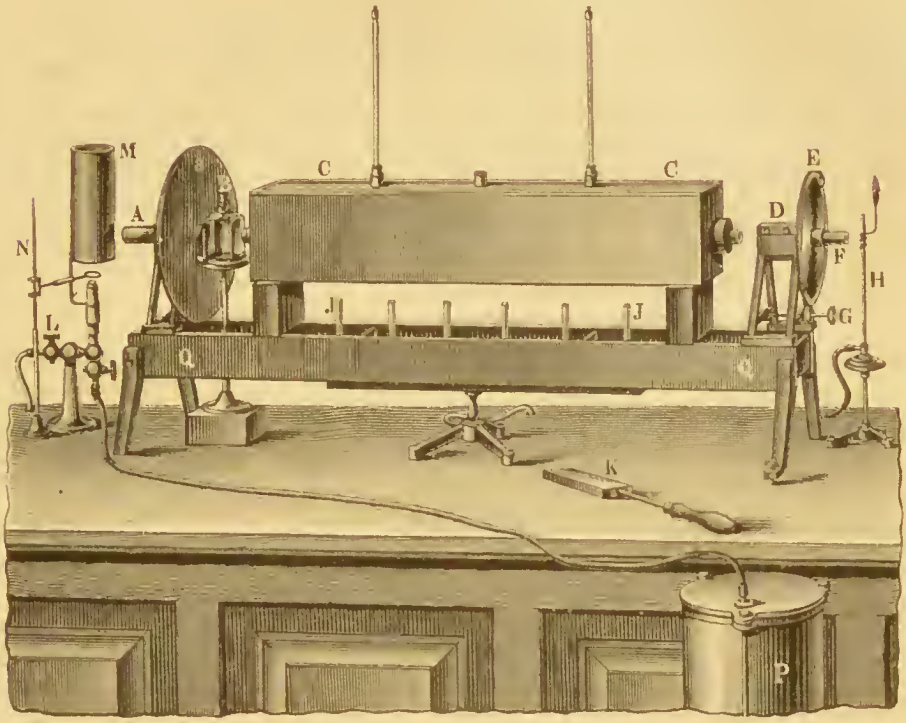
Die Beobachtungen mit weissem Licht lassen sich nicht so genau ausführen als diejenigen mit der Natriumflamme, und man nimmt sie daher nur in Ermangelung der letztern vor.

§. 48. *Grosser Mitscherlich'scher Apparat für Beobachtungen bei constanter Temperatur.* Wie §. 22 erörtert wurde, ist es bei genauen Versuchen nothwendig, die Temperatur zu kennen, welche die Flüssigkeit während der Beobachtungen besitzt und ausserdem muss dieselbe constant gehalten werden. Dies lässt sich nur erreichen, indem man die Röhren mit Wasser umgiebt. Ferner tritt bei der Untersuchung sehr schwach drehender Substanzen das Bedürfniss auf, Flüssigkeitsschichten von grösserer Länge, d. h. bis zu etwa 1 m anzuwenden, um genügend grosse Ablenkungswinkel zu erhalten. Fig. 26 stellt ein diesen Bedingungen entsprechendes Instrument dar, welches in der Werkstätte von Dr. Meyerstein in Göttingen angefertigt wurde, und im Besitz des chemischen Laboratoriums der polytechnischen Schule zu Aachen ist.

Der Apparat besteht von dem der Lichtquelle zugekehrten Ende an gerechnet aus folgenden Stücken, welche sämmtlich von einer starken

eisernen Doppelschiene QQ getragen werden, und sich auf derselben verschieben lassen:

Fig. 26.



1. Feststehende Hülse A, enthaltend das polarisirende Nicol, sodann eine Convexlinse von langer Brennweite, und endlich ein quadratisch geschnittenes Diaphragma von 5 mm Seite. An dem Träger der Hülse ist zugleich eine runde Blendscheibe a zur Abhaltung fremden Lichtes angebracht.

2. Mit Kaliumdichromatlösung gefüllte parallelwandige Glasflasche B[1]), welche den Zweck hat, die durchgehenden gelben Natriumstrahlen von beigemengtem grünem und blauem Lichte zu befreien. Dieser Theil ist wesentlich, wenn es sich um die Beobachtung von Flüssigkeiten handelt, welche mit starker Dispersion begabt sind; ohne denselben treten beim Kreuzen der Nicols störende Farbenerscheinungen auf und es zeigt sich der schwarze Eliminationsstreif nicht mit der nöthigen Schärfe.

3. Blechkasten CC, durch welchen die gläserne Flüssigkeitsröhre hindurchgeht und an den Enden mit Kautschukstopfen wasserdicht befestigt ist. Die Länge der in Fig. 26 gezeichneten Röhre beträgt 1 m, für jede kürzere ist selbstverständlich ein dazu passender Blechkasten nöthig. Nach dem Füllen der Behälter mit Wasser wird letzteres auf die gewünschte Temperatur, gewöhnlich 20°, gebracht, was sich

[1]) Bezugsquelle: Dr. J. G. Hofmann. Paris, Rue Bertrand 29.

leicht durch Umrühren mit einem erwärmten Eisenstück *K* bewerkstelligen lässt. Zur Erzeugung höherer Temperaturen dient eine mit mehreren Brennern *JJ* versehene Bunsen'sche Lampe.

4. Support *D*, auf welchem sich eine mit der Kreisscheibe *E* verbundene und damit drehbare Hülse befindet, die das analysirende Nicol enthält. Behufs der Bewegung ist der Rand der Scheibe gezahnt und in einen Trieb eingreifend, welcher in den Knopf *G* ausgeht. An die Hülse lässt sich ein kleines Galiläi'sches Fernrohr *F* anstecken, dessen Ocular so geschoben wird, dass das im Polarisatortheil enthaltene quadratische Diaphragma deutlich erscheint. An dem Support sind zwei feststehende Nonien angebracht, und bei der Ablesung wird die Theilung durch die kleine Gaslampe *H* beleuchtet.

Zur Erzeugung der als Lichtquelle dienenden Natriumflamme befindet sich bei *L* eine vertical gestellte Gasgebläselampe, die den Schornstein *M* trägt, und durch ein Kautschukrohr mit dem Blasebalge *P* in Verbindung steht. Ueber die Oeffnung des Brenners wird an dem Stativ *N* ein aus Platindrahtnetz verfertigter und mit geschmolzener Soda getränkter Ring gestellt, durch welchen die Flamme hindurchschlägt und sich allseitig färbt. Man erhält so eine beträchtliche Lichtintensität, welche namentlich bei Versuchen mit langen Flüssigkeitsröhren nothwendig ist, indem hier die leiseste Trübung solche Verdunkelungen hervorbringen kann, dass die Beobachtung unmöglich wird.

Die Bestimmung der Ablenkungswinkel geschieht auf dieselbe Weise wie beim kleinen Mitscherlich'schen Apparat. Man dreht den Analysator mittelst des Knopfes *G*, bis der schwarze Streif genau in die Mitte des durch das quadratische Diaphragma gegebenen Gesichtsfeldes tritt, d. h. die auf beiden Seiten vorhandene hellere Partie gleiche Grösse zeigt. Sind zuerst die zwei Nullpunkte bei Einschaltung einer leeren Röhre bestimmt worden, so füllt man die letztere mit der activen Flüssigkeit, wozu die Blechkasten senkrecht gestellt werden. Bei Anwendung kürzerer Röhren wird, vorausgesetzt, dass Polarisator und Analysator immer an den Enden des Apparates bleiben, zur Abhaltung fremden Lichtes ein Pappcylinder in den Gang der Strahlen eingeschaltet. Uebrigens lassen sich die Supports *A* und *D* verschieben und an anderen Stellen der Schiene wieder festschrauben. Bei allen genauen Versuchen ist es nothwendig, jedesmal die Nullpunkte von Neuem zu bestimmen, indem dieselben bei verschiedener Temperatur des Beobachtungslocals, sowie aber auch in Folge von Spannungsveränderungen in den zusammengeschraubten Metallstücken nicht unerhebliche Differenzen zeigen können.

Als Beobachtungsbeispiel führe ich folgende unter Anwendung einer 10 procentigen Rohrzuckerlösung erhaltene Zahlen an. Die beiden Nullpunkte des Apparates befanden sich bei ca. 20^0 und 200^0, und eine Rechtsdrehung des Theilkreises entsprach in Bezug auf den feststehenden Nonius abnehmenden Graden. Der letztere liess $0{,}1^0$ ablesen und $0{,}01^0$ schätzen. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug 20^0.

Beobachtungsreihe a. Länge der Röhre 219,90 mm				Beobachtungsreihe b. Länge der Röhre 1000,60 mm			
Halbkreis I.		Halbkreis II.		Halbkreis I.		Halbkreis II.	
leere Röhre	volle Röhre	leere Röhre	volle Röhre	leere Röhre	volle Röhre	leere Röhre	volle Röhre
20,55°	5,25°	200,45°	185,38°	20,40°	311,55°	200,60°	131,75°
54	25	49	50	45	65	40	80
38	23	55	38	40	72	42	85
48	33	50	28	55	78	50	75
40	25	59	53	42	60	55	70
39	20	55	50	50	65	57	72
42	30	44	35	55	55	40	85
55	20	55	30	40	70	43	83
43	30	45	30	50	80	60	75
47	33	57	40	40	77	60	85
20,461	5,264	200,514	185,392	20,457	311,677	200,507	131,785
$\alpha = 15{,}197$		15,122		68,780		68,722	
15,160°				68,751°			
für 1 dcm $\alpha = 6{,}894°$				für 1 dcm $\alpha = 6{,}871°$			

b) Polaristrobometer von Wild.

§. 49. Dieses von Wild[1]) im Jahre 1864 ersonnene Instrument, welches bereits eine grosse Verbreitung gefunden hat, giebt erheblich übereinstimmendere Beobachtungen als der Mitscherlich'sche Apparat. Die Eigenthümlichkeit desselben besteht darin, dass zwischen das polarisirende und analysirende Nicol, von welchen das erstere sich drehen lässt, ein Savart'sches Polariskop eingeschaltet ist, wodurch eine Anzahl paralleler schwarzer Interferenzstreifen entstehen, die bei gewissen Stellungen des Polarisators verschwinden. Dieser Punkt, welcher scharf beobachtet werden kann, bildet das Merkmal der Einstellung. Als Lichtquelle dient eine Natriumflamme.

[1]) H. Wild. Ueber ein neues Polaristrobometer. Bern, 1865.

Die Einrichtung des Instrumentes in derjenigen Form, welche von den Mechanikern Hermann und Pfister in Bern [1]) verfertigt wird, ergiebt sich aus Fig. 27 und 28. Die identischen Theile sind in Fig. 27 mit kleinen, in Fig. 28 mit grossen Buchstaben bezeichnet.

Fig. 27.

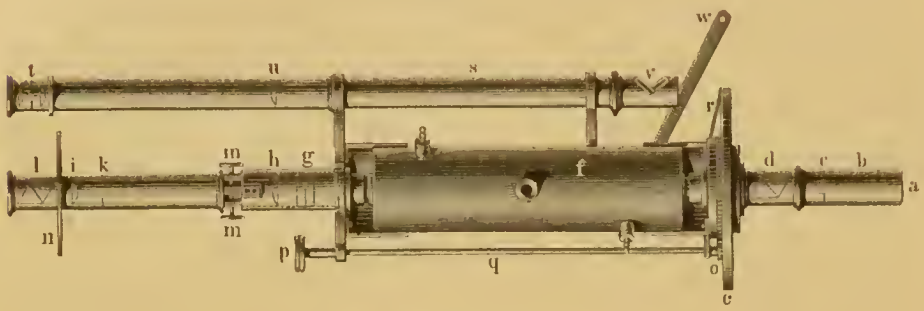
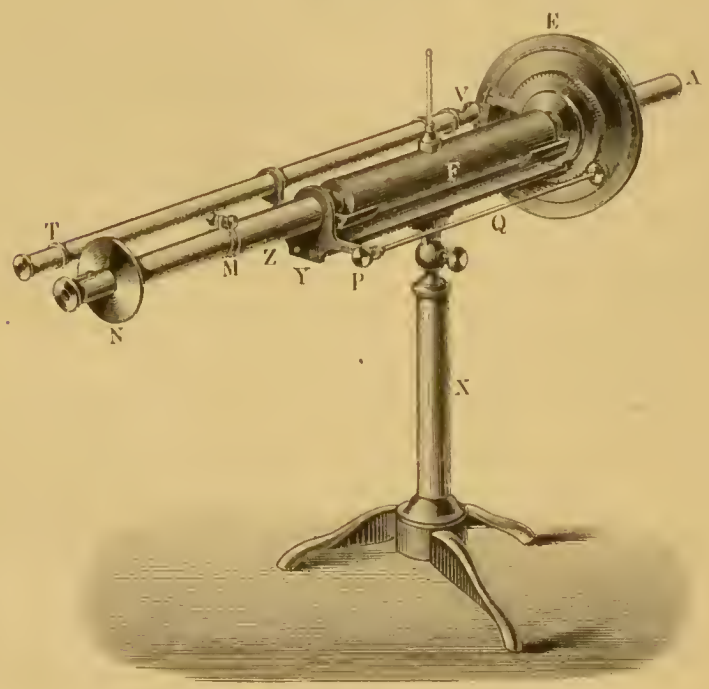


Fig. 28.



Eine auf metallenem Stativ *X*, Fig. 28, horizontal und vertical drehbare Messingschiene *Y* trägt an ihren Enden die polarisirende und analysirende Vorrichtung. Das in erstere bei *a*, Fig. 27, in die Blendröhre *b* eindringende Licht passirt zunächst das runde Diaphragma *c* (10 mm Durchmesser) und sodann das Nicol *d*. Die Fassung dieser Stücke ist

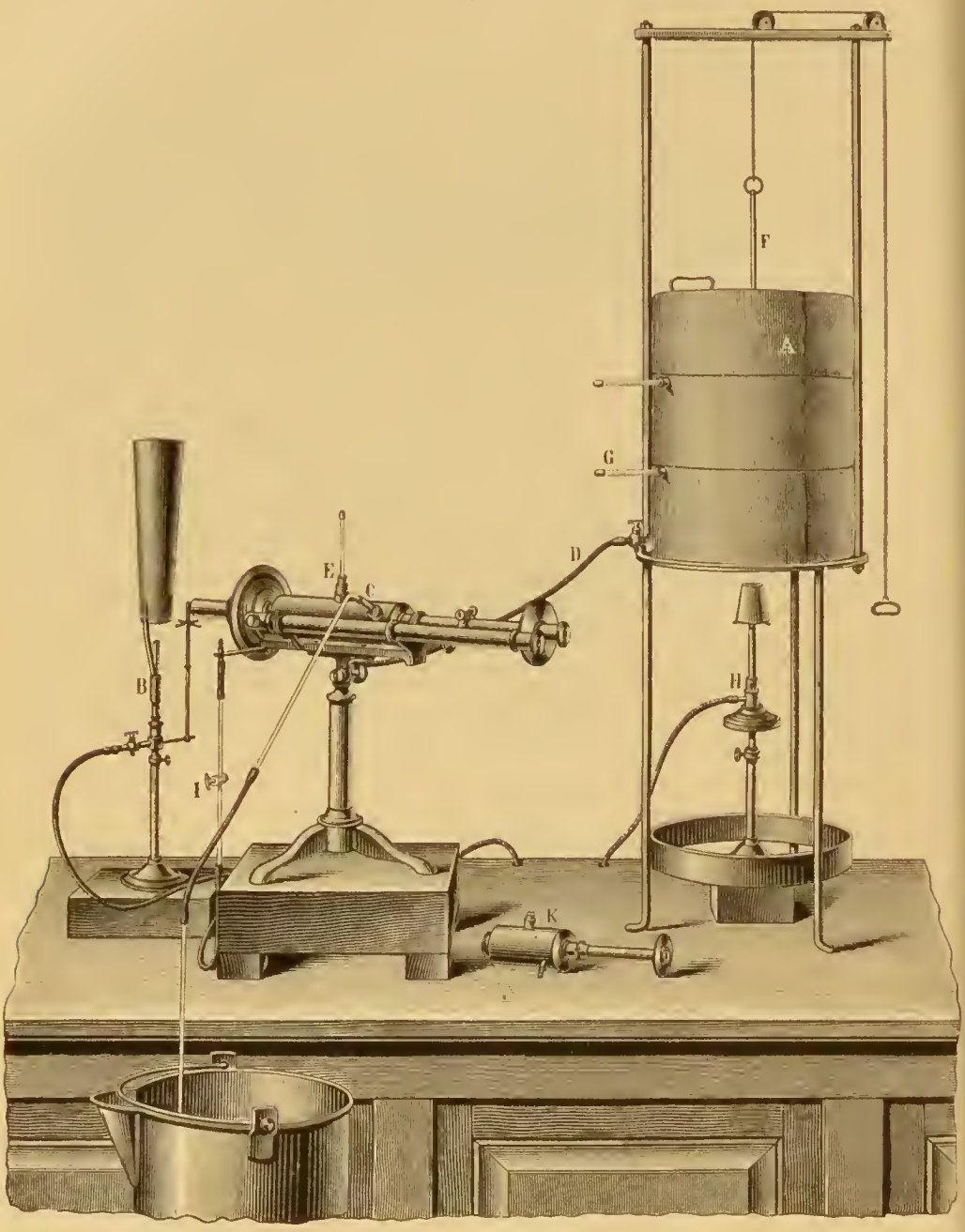
[1]) Weitere Bezugsquellen: Dr. J. G. Hofmann. Paris, Rue Bertrand 29. — Schmidt & Haensch. Berlin, Stallschreiberstrasse 4.

fest verbunden mit der Kreisscheibe e, und lässt sich mit dieser um die Axe drehen. Die polarisirten Strahlen durchlaufen die Flüssigkeitsröhre f und treten sodann in den feststehenden Ocularthеil. Dieser, das sogenannte Polariskop, enthält zunächst bei g den die empfindliche Interferenzerscheinung gebenden Theil, nämlich zwei zusammengekittete Kalkspathplatten von je 3 mm Dicke, welche unter 45^0 zur optischen Axe geschnitten und sodann so auf einander gelegt sind, dass ihre Hauptschnitte sich rechtwinklig kreuzen. Hierauf folgen zwei als schwach (etwa 5 mal) vergrössernde Fernrohr wirkende Linsen h (120 mm Brennweite) und i, mit Einstellbarkeit der letzteren auf unendliche Entfernung. Dazwischen liegt, und zwar im Brennpunkte der Objectivlinse h, ein rundes mit X-förmigem Fadenkreuz versehenes Diaphragma k von circa 4 mm Oeffnung. Endlich folgt das Nicol'sche Prisma l, welches so in der Fassung befestigt ist, dass sein Hauptschnitt horizontal steht. Mit dem letztern müssen sodann die gekreuzten Hauptschnitte der Doppelplatte g Winkel von 45^0 bilden. Damit die Stellung der beiden Theile g und l unverändert bleibt, ist der Ocularauszug, in welchem sich das Nicol und die Linse i befindet, mit einem Führungsstift versehen. Das ganze Polariskop ist in eine an der Horizontalschiene Y, Fig. 28, befindliche Hülse Z geschoben und kann in dieser um einen kleinen Winkel gedreht werden. Hierzu besitzt die Hülse einen erweiterten Führungsschlitz und zwei Fixirungsschrauben mm, welche einen an dem Polariskop befindlichen Vorsprung zwischen sich fassen. Diese letztere Vorrichtung dient zur Einstellung der Nullpunkte des Instruments. Schliesslich ist bei n eine runde Blendscheibe angebracht, um fremdes Licht vom Auge des Beobachters abzuhalten. — Behufs Drehung des polarisirenden Nicols d läuft die Fassung desselben sammt der damit verbundenen Kreisscheibe in einem festen Ringe, welcher auf der Schiene Y sitzt. Die Scheibe trägt an der dem Beobachter zugekehrten Seite ein Zahnrad, und in dieses greift das Getriebe o ein, welches von dem Knopfe p aus durch die Stange q bewegt werden kann. Nahe an der Peripherie der Scheibe ist die Kreistheilung angebracht; vor dieser befindet sich der feststehende Nonius oder auch einfache Index r. Zum Ablesen der Theilung dient das Fernrohr s, bestehend aus dem ausziehbaren Ocular t und der Objectivlinse u. Am Ende desselben ist bei v ein schief gestellter, in der Mitte mit runder Oeffnung versehener Metallspiegel angebracht, welcher das Licht der an einem beweglichen Arme sitzenden kleinen Gasflamme w auf den Nonius reflectirt. Schliesslich ist zu bemerken, dass die Instrumente gewöhnlich für Flüssigkeitsröhren bis zu 220 mm Länge hergestellt werden [1]).

[1]) Soll das Instrument zu wissenschaftlichen Zwecken und nicht bloss als Saccharimeter dienen, so hat man darauf zu sehen, dass der ganze Kreis mit Theilung versehen ist und nicht etwa bloss 1 oder 2 Quadranten desselben. Die von Hermann und Pfister verfertigten Instrumente besitzen Theilung auf drittel Grade (20 Minuten), und entweder einen Nonius zur Ablesung auf 5 Mi-

§. 50. Um den zu untersuchenden Flüssigkeiten eine bestimmte Temperatur mitzutheilen und letztere constant zu halten, müssen die Röhren in einem Wasserbade liegen. Zu diesem Zwecke sind dieselben

Fig. 29.



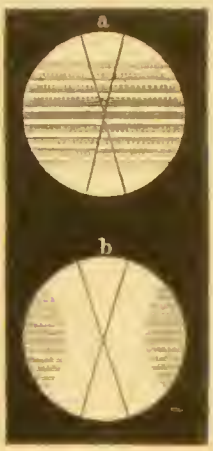
nuten oder einen einfachen Indexstrich, welcher die nämliche Grösse zu schätzen gestattet. Die von Dr. Hofmann in Paris verfertigten Polaristrobometer lassen einzelne Minuten ablesen. — Bequemer würde es sein, die Theilungen so ein-

mit einem Metallrohr von grösserem Durchmesser umgeben, so dass ein Zwischenraum entsteht, durch welchen man Wasser fliessen lassen kann (siehe §. 65, Fig. 44). Die Zusammenstellung, welche hiernach der ganze Apparat bei den Beobachtungen hat, ist aus Fig. 29 ersichtlich.

Das Polaristrobometer ist gegen eine Bunsen'sche Lampe *B* gerichtet, welche mittelst eingeführter Kochsalzperlen die Natriumflamme liefert. (Oder man wendet die Fig. 22 §. 46 gezeichnete Lampe an.) Der äussere Mantel der Flüssigkeitsröhre hat zwei Ansätze, wovon der tiefer liegende durch einen Kautschukschlauch *D* mit dem Wasserreservoir *A* verbunden ist, während der andere *C* für den Abfluss dient. Eine dritte Oeffnung *E* gestattet ein Thermometer in das durchfliessende Wasser einzusenken. Der aus Zinkblech hergestellte, mit Rührer *F* versehene Behälter *A* ist behufs Verminderung der Abkühlung mit Flanell umhüllt, und steht auf einem hohen eisernen Stativ. Ein oder zwei Thermometer (*G* geben die mittelst der Lampe *H* erzeugte Temperatur (gewöhnlich 20°) an. Vor Beginn des Versuchs lässt man das Wasser etwa 20 Minuten lang durch die Mantelröhre fliessen, und unterhält den Strom auch während der Beobachtungen, wobei das Thermometer *E* sich nicht verändern darf. Der Apparat steht in einem verdunkelten Zimmer, die Regulirung der zur Beleuchtung der Scala dienenden Gasflamme geschieht mittelst des Hahnes *I*. — *K* stellt eine kurze (100 mm lange) Flüssigkeitsröhre dar, welche zum Einlegen in den Apparat mit einem Ansatzstück versehen ist.

§. 51. Bei Ausführung der Beobachtungen wird, nachdem man zunächst zur Bestimmung der Nullpunkte eine leere Röhre in den Apparat eingelegt hat, das Ocular des Polariskops soweit ausgezogen, dass das X-förmige Fadenkreuz scharf hervortritt. Dreht man nun den Polarisator mittelst des Knopfes *p* Fig. 27, so lässt sich zunächst eine Stellung finden, wo das erleuchtete Gesichtsfeld von einer Anzahl paralleler schwarzer Streifen oder Fransen (Fig. 30 *a*) durchzogen erscheint. Bei fortgesetztem Drehen fangen dieselben an zu erblassen, und es folgt schliesslich ein Punkt, bei welchem eine helle streifenfreie Partie durch das Feld wandert. Durch eine kleine Hin- und Herbewegung des Knopfes sucht man diesen Theil in die Mitte einzustellen, so dass in gleichen Entfernungen rechts und links vom Fadenkreuz noch Reste der Fransen sichtbar bleiben (Fig. 30 *b*). Diese Lage

Fig. 30.



zurichten, dass sie nicht Minuten, sondern Decimalen der Kreisgrade angeben (z. B. 0,02°), da die Drehungswinkel activer Substanzen stets in der letztren Form ausgedrückt werden. Liest man Minuten ab, so hat man dieselben durch Division mit 0,6 in Decimalen umzurechnen.

dient als Anhaltspunkt zur Ablesung des Kreises. Dreht man das Nicol weiter, so werden die Streifen erst bis zu einem gewissen Maximum kräftiger, dann wieder schwächer, worauf abermals das Verschwinden derselben eintritt, und bei einer ganzen Kreisdrehung der Scheibe lässt sich 4 Mal, in Abständen von je 90°, diese Erscheinung beobachten [1]). Gewöhnlich zeigen in jeder dieser Lagen die übrigbleibenden Fransenreste eine bestimmte Gestaltung, die man dem Gedächtnisse einzuprägen hat [2]). Das Erlöschen der Streifen entspricht denjenigen Stellungen des drehbaren Nicols, bei welchen sein Hauptschnitt mit demjenigen der ersten Kalkspathplatte des Polariskops entweder zusammenfällt oder rechtwinklig gekreuzt steht, während bei einer Neigung unter 45° die grösste Intensität der Fransen auftritt. Die optischen Theile des Appa-

---

[1]) Die Theorie dieser Interferenzstreifen siehe Wild, Polaristrobometer oder Wüllner, Lehrbuch der Physik, III. Aufl. Bd. 2 S. 604.

[2]) Bei manchen Wild'schen Apparaten zeigt sich die Erscheinung, dass die helle Partie zu breit ist, um sie derart ins Gesichtsfeld zu fassen, dass rechts und links noch Reste der Streifen sichtbar bleiben. Man muss dann das Merkmal der Einstellung anders wählen. Am besten wird auf die Weise verfahren, dass man, wenn der Punkt des Erlöschens der Fransen nahe bevorsteht, eine Seite des Gesichtsfeldes, z. B. die rechte, scharf ins Auge fasst, und nun das Nicol langsam soweit dreht, bis eben die letzten Spuren der Streifen am Rande verschwunden sind. Dieser Punkt muss selbstverständlich bei allen Beobachtungen in gleicher Weise innegehalten, d. h. der Polarisator resp. der Knopf *p* zuletzt immer nach der nämlichen Richtung gedreht werden. Das Fadenkreuz ist hierbei überflüssig.

Die obige Art der Einstellung bietet indess manchem Beobachter nicht dieselbe Sicherheit, wie die gleiche Vertheilung der Fransenreste auf die beiden Seiten des Fadenkreuzes. Tollens (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1405) hat bei einem Instrumente, welches eine zu breite streifenfreie Partie gab, die ausziehbare Ocularhülse, welche das feste Nicol'sche Prisma *l*, Fig. 27, enthält, nach dem Lösen der Führungsschraube 20 bis 40° um ihre Axe gedreht. Hierdurch ändern sich die Erscheinungen, welche während einer ganzen Kreisdrehung des Analysators auftreten, in der Weise, dass bei zwei um 180° entfernten Lagen das Gesichtsfeld sich mehr oder weniger verdunkelt, in den zwei gerade dazwischen befindlichen Stellungen dagegen im Maximum der Helligkeit auftritt. Die Fransen verschwinden wie gewöhnlich an diesen vier Punkten, aber in den zwei hellen Quadranten ist die streifenfreie Partie viel breiter, in den dunkeln aber schmaler geworden. Die ersteren eignen sich zur Beobachtung gar nicht mehr, während die beiden letzteren nun eine sehr scharfe Einstellung der Fransenreste auf die zwei Seiten des Fadenkreuzes zulassen. Man kann in diesem Falle dann allerdings die Ablesungen nur in zwei Quadranten vornehmen. Siehe ferner Tollens (Ber. d. chem. Ges. **11**, 1804).

Es werden auch Apparate geliefert, welche so construirt sind, dass die Interferenzstreifen senkrecht durch das Gesichtsfeld gehen und das Fadenkreuz dann liegend angebracht ist.

Wenn bei einem Wild'schen Apparate sich die Erscheinung zeigen sollte, dass in der Einstellungslage neben den gewöhnlichen Interferenzfransen noch schief durch das Gesichtsfeld gehende Streifen auftreten, so rührt dies davon her, dass die Hauptschnitte der beiden Kalkspathplatten des Polariskops nicht genau senkrecht zu einander stehen. Das Instrument muss dann dem Verfertiger zurückgegeben werden.

ittes werden vom Verfertiger stets so orientirt, dass die Nullpunkte auf ngefähr die Theilstriche 0°, 90°, 180° und 270° fallen, doch lassen sich ieselben mit Hülfe der Schrauben *m m*, Fig 27, etwas verschieben.

Hat man das drehbare Nicol auf einen der vier Nullpunkte gebracht nd ersetzt jetzt die leere Röhre durch eine mit activer Flüssigkeit gefüllte, so erscheinen die Interferenzstreifen von Neuem. Beim Durchgang durch active Schicht ist die Polarisationsebene um einen gewissen Winkel gedreht worden, und um dieselbe wieder mit dem Hauptschnitte er ersten Kalkspathplatte des Polariskops parallel oder gekreuzt zu tellen, ist das Nicol auf die der Ablenkung entgegengesetzte Seite zu ewegen. Dann tritt wieder das Verschwinden der Streifen ein. Die Kreisscheibe muss also nach links gedreht werden, wenn die active Subtanz rechtsdrehend ist, und umgekehrt. In Bezug auf den Knopf *P p*, Fig. 28 und 27, an welchem die bewegende Hand liegt, ist in Folge der Räderübersetzung die Richtung dieser Drehungen gleichnamig mit dem Rotationsvermögen der Substanz. Läuft gleich den Ziffern einer Uhr die Numerirung der Kreistheilung nach rechts, wie es gewöhnlich der Fall ist, so ergeben die Ablesungen bei einem rechtsactiven Körper grössere, bei einem linksdrehenden kleinere Zahlen als für die Nullpunkte.

§. 52. *Ist es unbekannt, in welchem Sinne die active Flüssigkeit dreht,* so bringt man am zweckmässigsten zuerst eine Lösung von geringer Concentration in die Röhre, um nur eine schwache Drehung zu erzeugen. Man findet dann leicht, ob dieselbe rechts oder links vom Nullpunkte auftritt. Handelt es sich dagegen um stärkere Ablenkungen, so können auf ähnliche Weise wie beim Mitscherlich'schen Apparat (§. 46) über die Richtung Zweifel entstehen. Gesetzt es liegen die vier Nullpunkte bei:

0° 90° 180° 270°

und man habe nach Einsetzung der Flüssigkeitsröhre das Verschwinden der Streifen bei:

30° 120° 210° 300°

beobachtet, so kann, wie aus Fig. 31 und 32 (a. f. S.) hervorgeht, die active Schicht entweder rechtsdrehend mit dem Ablenkungswinkel 30° sein, oder auch linksdrehend mit dem Winkel 60°.

Um die Frage zu entscheiden, ist es nöthig, noch eine zweite Beobachtung anzustellen, und zwar entweder unter Anwendung einer kürzeren Röhre oder indem man die Flüssigkeit stärker verdünnt. Beträgt z. B. die Röhrenlänge oder die Concentration die Hälfte der ursprünglichen, so müssen die Drehungswinkel jetzt halb so gross ausfallen als beim ersten Versuch. Es werden sich daher entweder die Einstellungen:

15° 105° 195° 285°

ergeben, wenn die Flüssigkeit rechtsdrehend war, Fig. 34 (a. f. S.), oder das Verschwinden der Streifen findet bei den Theilstrichen

60° 150° 240° 330°

statt (Fig. 33), in welchem Falle die Substanz Linksdrehung besitzt.

Fig. 31.

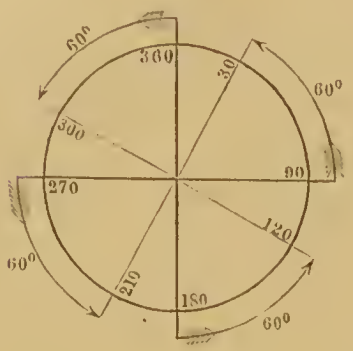


Fig. 32.

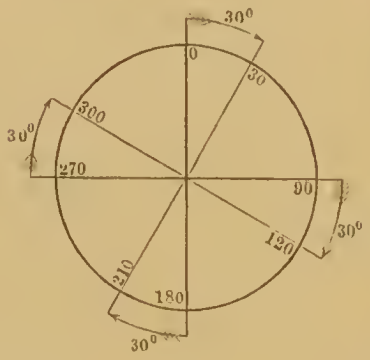


Fig. 33.

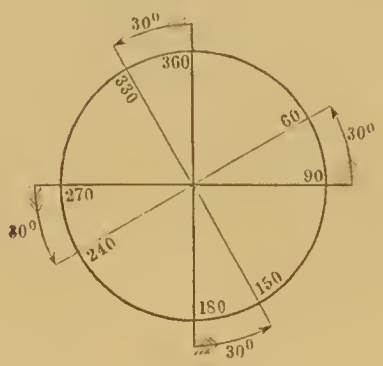
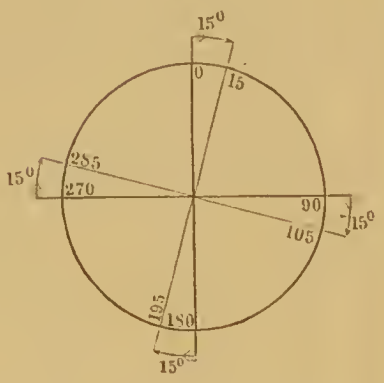


Fig. 34.



Hat also die Beobachtung mit kürzerer Röhre oder schwächerer Concentration eine kleinere Zahl geliefert als beim ersten Versuch, so liegt Rechtsdrehung vor. Ist dagegen eine grössere Zahl erhalten worden, so handelt es sich um Linksdrehung. — Diese Angaben kehren sich selbstverständlich um, wenn der Kreis nach links numerirt sein sollte.

§. 53. Bei der *Prüfung von sehr stark activen Flüssigkeiten* kann es vorkommen, dass die Drehungswinkel mehr als 90° betragen, und also die Ablesungen in den folgenden Quadranten fallen. Um Irrthümer zu vermeiden, sind dann ebenfalls die Beobachtungen mit zwei Röhren von verschiedener Länge auszuführen. So wurden z. B. für linksdrehendes Nicotin bei Anwendung eines 100 mm Rohres in runden Zahlen folgende Einstellungen erhalten:

	Quad. I.	Quad. II.	Quad. III.	Quad. IV.
Leere Röhre	90°	180°	270°	360°
Gefüllte Röhre	18°	108°	198°	288°
Drehungswinkel	72°	72°	72°	72°

Hiernach könnte also einer 100 mm dicken Schicht Nicotin der Drehungswinkel 72° zukommen. Der Versuch wurde nun mit einer Röhre von 50 mm Länge wiederholt, wobei sich ergab:

	Quad. I.	Quad. II.	Quad. III.	Quad. IV.
Leere Röhre	90°	180°	270°	360°
Gefüllte Röhre	9°	99°	189°	279°
Drehungswinkel	81°	81°	81°	81°

Statt der erwarteten halben Ablenkung stellte sich somit eine solche heraus, welche grösser war, als diejenige der doppelten Schicht. Wenn 50 mm Nicotin um 81° drehen, so muss für 100 mm 162° resultiren, und dies ergiebt sich auch, sowie man bei der für diese Röhrenlänge geltenden Beobachtungsreihe die Nullpunkte um einen Quadranten nach rechts verschiebt. Man hat dann:

	Quad.	Quad.	Quad.	Quad.
Leere Röhre	II. 180°	III. 270°	IV. 360°	I. 90°
Gefüllte Röhre	I. 18°	II. 108°	III. 198°	IV. + 72 (= 360 — 288)
Drehungswinkel	162°	162°	162°	162°

Die obigen Verhältnisse lassen sich aus Fig. 35 und 36 ersehen, von welchen erstere die Drehung für eine Schicht von 50 mm, die letztere für 100 mm Länge darstellt.

Fig. 35.

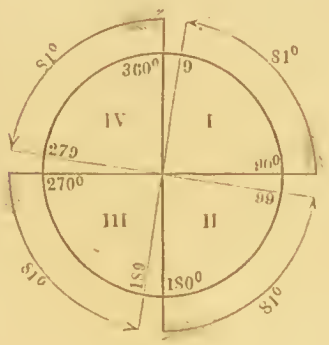
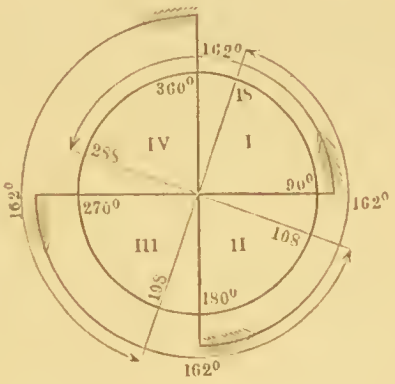


Fig. 36.



§. 54. Bei allen genauen Versuchen ist es nöthig, die Beobachtungen an jedem der vier Quadranten des Kreises auszuführen. Man wird dann bemerken, dass die erhaltenen Drehungswinkel nicht unerhebliche Verschiedenheiten von einander zeigen, und zwar rühren diese, wie van de Sande Bakhuyzen [1]) nachgewiesen hat, von den Mängeln in der Con-

[1]) Van de Sande Bakhuyzen, Pogg. Ann. **145**, 259.

struction der Nicols, sowie der unrichtigen Stellung der zwei Kalkspathplatten des Savart'schen Polariskops her. Diese Fehler heben sich aber vollständig auf, sowie man das Mittel aller vier erhaltenen Drehungswinkel nimmt. Werden die Messungen bloss in zwei und zwar gegenüberliegenden Quadranten ausgeführt und das Mittel gezogen, so findet zwar keine vollständige Compensation der obigen Fehler statt, aber das Resultat bietet doch in den meisten Fällen eine hinreichende Sicherheit dar. Die Abweichungen von der richtigen Zahl betragen gewöhnlich höchstens $0{,}03^0$, und liegen meist unter $0{,}01^0$. Dies würde jedoch nicht mehr der Fall sein, sowie man in zwei benachbarten Quadranten beobachtet.

Zur Erlangung genauer Resultate ist es selbstverständlich erforderlich, eine grössere Zahl von Einstellungen zu machen. In der Regel genügen fünf in jedem Quadranten, so dass, wenn man die Bestimmung der Nullpunkte hinzurechnet, welche an jedem Beobachtungstage wenigstens einmal neu vorzunehmen ist, der schliesslich festgestellte Drehungswinkel das Resultat von 40 Ablesungen darstellt. Treten grosse Differenzen in den Einstellungen auf [1]), so muss die Zahl derselben vermehrt werden. Dieser Fall tritt namentlich ein, wenn die Flüssigkeiten nicht vollständig klar sind; schwache Färbungen derselben beeinträchtigen dagegen das Beobachten nicht wesentlich.

Ein Beispiel der erreichbaren Genauigkeit geben die nachfolgenden zwei Beobachtungsreihen. Zu denselben diente ein Instrument von Hermann & Pfister, welches Ablesung auf fünf und Schätzung auf einzelne Minuten erlaubte. Die angewandte Flüssigkeit war eine wässerige Rohrzuckerlösung mit 19,45 g in 100 cbcm, die Länge der Röhre betrug 219,79 mm.

[1]) Ungeübte Beobachter werden leicht Differenzen bis zu 20 Minuten erhalten, aber es gelingt bald, sie auf ein viel kleineres Maass herunter zu drücken, und man darf daher nicht zu früh ein ungünstiges Urtheil über ein neu angeschafftes Wild'sches Instrument fassen. Hat man sich mit dem Apparat vertraut gemacht und ist derselbe gut construirt, so werden die Abweichungen kaum mehr als fünf Minuten betragen.

Beobachtungsreihe A.

Quadrant I.		Quadrant II.		Quadrant III.		Quadrant IV.	
leere Röhre	volle Röhre	leere Röhre	volle Röhre	leere Röhre	volle Röhre	leere Röhre	volle Röhre
$0^0 20'$	$28^0 40'$	$90^0 15'$	$118^0 40'$	$180^0 10'$	$208^0 35'$	$270^0 18'$	$298^0 50'$
24	46	20	45	17	35	15	45
18	43	20	45	15	45	20	45
20	45	18	38	15	43	18	48
18	45	22	32	12	35	18	46
$0^0 20{,}0'$	$28^0 43{,}8'$	$90^0 19{,}0'$	$118^0 40{,}0'$	$180^0 13{,}8'$	$208^0 38{,}6'$	$270^0 17{,}8'$	$298^0 46{,}8'$
$\alpha = 28^0 23{,}8'$		$28^0 21{,}0'$		$28^0 24{,}8'$		$28^0 29{,}0'$	
$\alpha = 28{,}397^0$		$28{,}350^0$		$28{,}413^0$		$28{,}483^0$	

Mittel aus Quad. I. und III. $28^0 24{,}3' = 28{,}405^0$,
„ „ „ II. „ IV. $28^0 25{,}0' = 28{,}417^0$,
„ „ „ I, II, III, IV. $28^0 24{,}65' = 28{,}411^0$.

Beobachtungsreihe B.

$0^0 18'$	$28^0 50'$	$90^0 18'$	$118^0 45'$	$180^0 18'$	$208^0 38'$	$270^0 20'$	$298^0 42'$
22	42	15	35	15	34	18	45
25	45	15	32	12	40	20	47
17	42	20	40	12	40	19	54
20	44	22	42	15	40	16	48
$0^0 20{,}4'$	$28^0 44{,}6'$	$90^0 18{,}0'$	$118^0 38{,}8'$	$180^0 14{,}4'$	$208^0 38{,}4'$	$270^0 18{,}6'$	$298^0 47{,}2'$
$\alpha = 28^0 24{,}2'$		$28^0 20{,}8'$		$28^0 24{,}0'$		$28^0 28{,}6'$	
$\alpha = 28{,}403^0$		$28{,}347^0$		$28{,}400^0$		$28{,}477^0$	

Mittel aus Quad. I. und III. $28^0 24{,}1 = 28{,}402^0$,
„ „ „ II. „ IV. $28^0 24{,}7 = 28{,}412^0$,
„ „ „ I, II, III, IV. $28^0 24{,}4 = 28{,}407^0$.

c) Halbschattenapparate (Polarimètres à pénombre) von Jelett, Cornu und Laurent.

Bei diesen Polaristrobometern ist der die Empfindlichkeit gebende Theil derart construirt, dass das kreisrunde Gesichtsfeld in zwei Hälften getheilt erscheint, welche innerhalb gewisser Lagen des analysirenden Nicols ungleich stark verdunkelt sind, bei einer bestimmten Stellung aber eine gleichförmige schwache Beschattung annehmen. Dieser Punkt, der sich sehr scharf treffen lässt, wird zur Einstellung benutzt. Dabei ist Beleuchtung mit homogenem Natriumlicht vorausgesetzt.

§. 55. Das erste Instrument dieser Art wurde von Jelett[1]) im Jahre 1860 construirt. Bei demselben befindet sich zwischen einem polarisirenden und analysirenden Nicol, und zwar dicht hinter dem erstern, folgender Theil: Ein langes Kalkspathrhomboëder, welches man durch Abschleifen seiner Enden in ein gerades Prisma verwandelt hat, wird der Länge nach durch eine Ebene, die auf seinem Hauptschnitte beinahe aber nicht ganz senkrecht steht, in zwei Hälften zerschnitten, und dann die beiden Stücke in umgekehrter Lage wieder vereinigt. Dieses Prisma befindet sich in einer Fassung, welche an den Enden Diaphragmen mit kreisförmiger Oeffnung trägt. Das so erhaltene runde Gesichtsfeld theilt sich durch den diametralen Schnitt in zwei gleiche Theile, in welchen die Polarisationsebenen schwach gegen einander geneigt sind. Geht nun planpolarisirtes Licht hindurch, so erlischt es beim Drehen des Analysators entweder in der einen oder der andern Hälfte, und zwar liegen diese Stellungen sehr nahe zusammen. In einer dazwischen befindlichen Lage findet gleichförmige Beschattung statt. Diese wird beim Einschalten der activen Schicht aufgehoben, und man hat, um sie wieder herzustellen, das analysirende Prisma um einen bestimmten Winkel zu drehen. Derselbe giebt die stattgefundene Ablenkung an.

§. 56. Der Cornu'sche Apparat[2]) besteht aus einem Nicol als Analysator und einem eigenthümlich construirten Polarisator. Der letztere wird aus einem Nicol'schen Prisma in der Weise hergestellt, dass man dasselbe entsprechend der Ebene der kleinen Diagonalen der Länge nach entzwei schneidet, dann jede Schnittfläche um einen Winkel von $2^1/_2{}^0$ abschleift, und die Stücke wieder zusammenkittet. Es entsteht so ein doppeltes Nicol'sches Prisma, welches zwei einen Winkel von 5^0 mit einander bildende Hauptschnitte besitzt. Wird der Analysator gedreht, so tritt, wenn dessen Hauptschnitt gerade senkrecht zu einem der beiden Hauptschnitte des Polarisators steht, vollständige Verdunkelung

---

[1]) Jelett, Rapports of the British Association 1860, 2, 13. — [2]) Cornu, Bull. soc. chim. [2] 14, 140.

der betreffenden Hälfte des Gesichtsfeldes ein, während die andere noch erhellt bleibt. Eine Drehung um 5^0 wechselt dieses Verhältniss, dazwischen findet sich aber eine Stellung, bei welcher beide Hälften einen gleichen Grad von beginnender Dunkelheit zeigen.

§. 57. Am meisten Verbreitung hat unter den Halbschattenapparaten derjenige von Laurent[1]) gefunden, welcher Fig. 37 und 38 ab-

Fig. 37.

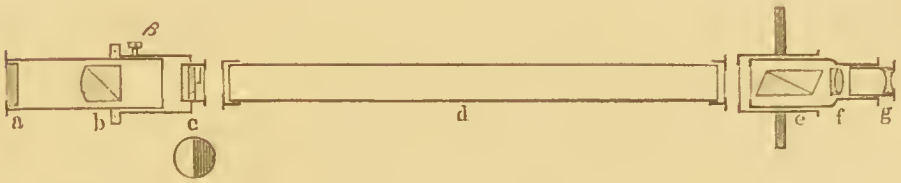
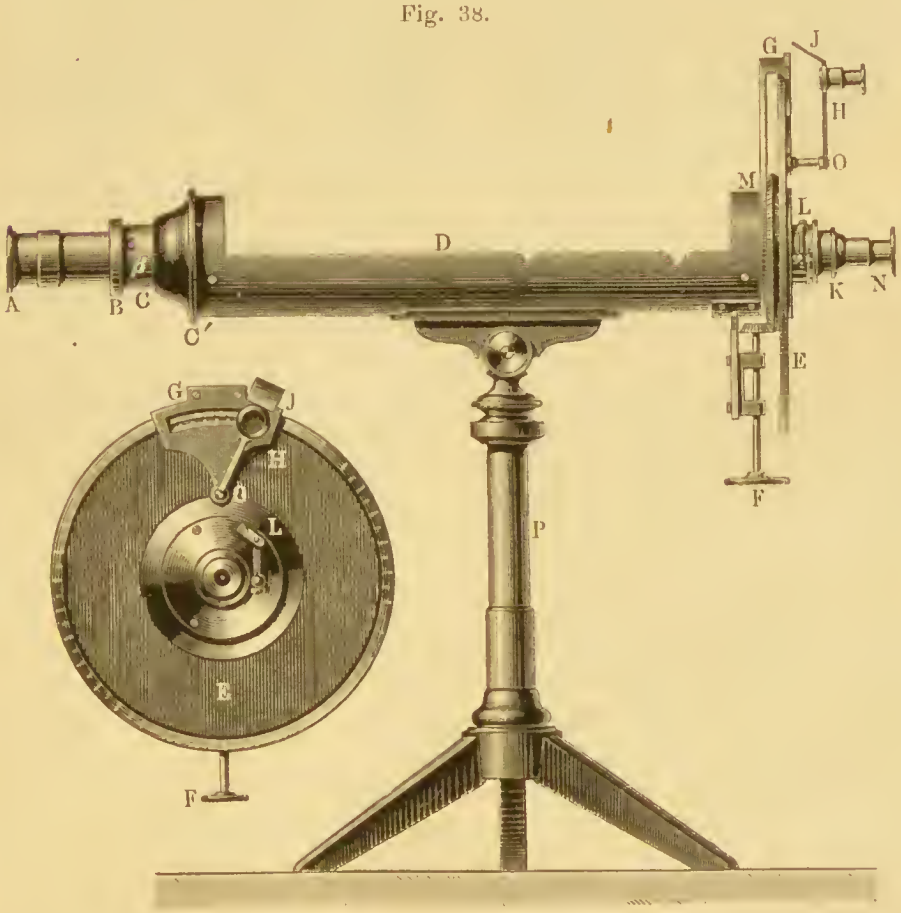


Fig. 38.



[1]) Laurent, Dingl. Polyt. Journ. 223, 608.

gebildet ist[1]). Bei demselben durchdringt das von einer Natriumflamme ausgehende Licht folgende optische Theile:

1. Dünne aus einem Krystall von Kaliumdichromat geschliffene Platte *a*, Fig. 37, zur Reinigung der gelben Strahlen von grünem, blauem und violettem Licht dienend. Dieselbe ist zwischen zwei Glasplatten eingeschlossen und in einem abnehmbaren Diaphragma befestigt.

2. Doppelt brechendes Kalkspathprisma *b* als Polarisator.

Die beiden obigen Stücke befinden sich an den Enden der Hülse *A B*, Fig. 38, welche in den festen Theil *C C'* eingesteckt ist, und sich darin um einen kleinen Winkel drehen lässt. Die Grösse dieser Bewegung ist durch einen an *C* angebrachten Führungsschlitz und durch den auf der Hülse *A B* sitzenden Schraubenstift β begränzt.

3. Rundes Diaphragma *c*, enthaltend eine Glasplatte, auf welche eine dünne, parallel zur Axe geschliffene Platte von Quarz so gelegt ist, dass die letztere gerade die Hälfte des Kreises bedeckt. Die Dicke der Quarzplatte muss so gewählt sein, dass die parallel und senkrecht zur Axe polarisirten gelben Strahlen bei ihrem Durchtritt einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erleiden. (Bei einem von Dr. Hofmann in Paris verfertigten Instrumente betrug die Plattendicke 0,11 mm.)

4. Flüssigkeitsröhre *d*.

5. Drehbares analysirendes Nicol *e*.

6. Zwei Linsen *f* und *g*, ein kleines Galiläi'sches Fernrohr bildend.

Der Analysator und zugleich die mit der Hülse desselben verbundene Kreisscheibe *E*, Fig. 38, sind in dem starken Ringe *M* drehbar. Zu diesem Zwecke befindet sich an der hintern Seite der Scheibe ein conisches Zahnrad, welches in ein kleines mit dem Knopf *F* verbundenes Getriebe eingreift. Der feststehende Nonius ist an dem Arme *G* angeschraubt und ragt über die vordere Seite des Theilkreises herunter. Zur Ablesung dient die um den Punkt *O* drehbare Loupe *H*, an welcher oben ein kleiner Metallspiegel *J* befestigt ist. Der letztere reflectirt das entweder von der Natriumflamme selbst oder einer neben derselben aufgestellten Lampe ausgehende Licht auf die Theilung. Das Nicol lässt sich in seiner Hülse mittelst der Schraube *L* etwas drehen, um den Nullpunkt verändern zu können. Die Fernrohrlinsen befinden sich in den Fassungen *K N*, von denen die letztere verschiebbar ist. Der Kreis, welcher mit den daran befindlichen Theilen auch in Vorderansicht dargestellt ist, besitzt 250 mm Durchmesser, und der Nonius lässt einzelne Minuten ablesen.

Die optischen Theile liegen an den beiden Enden einer starken, im Querschnitt halbkreisförmigen, Messingrinne *D*, welche auf dem Stativ *P* sitzt. Die Dimensionen der Rinne werden so gewählt, dass man Flüssig-

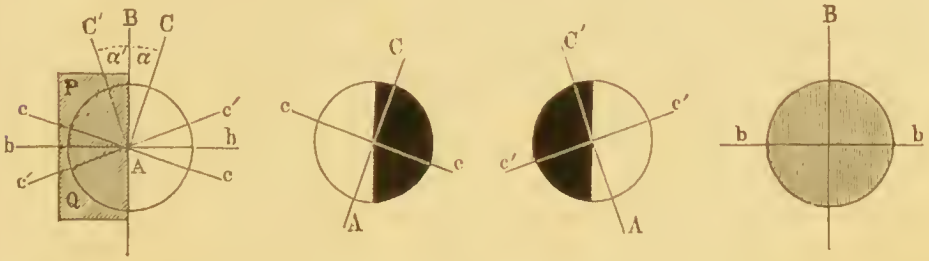
---

[1]) Bezugsquellen: Dr. J. G. Hofmann. Paris, Rue Bertrand 29. — Schmidt & Haensch. Berlin. — J. Duboscq. Paris, Rue de l'Odéon 2. — Bartels & Diederichs, Mech. Göttingen. — Fig. 38 ist nach einem Hofmann'schen Instrumente gemacht.

keitsröhren einlegen kann, die eine Länge bis zu 3 dcm besitzen und mit cylindrischem Wasserbadmantel zur Erreichung constanter Temperaturen versehen sind.

§. 58. Das Wesentliche des Laurent'schen Apparates besteht in der dünnen parallel zur Axe geschliffenen Quarzplatte $P\,Q$, Fig. 39. Stellt man zunächst den Polarisator zu derselben so, dass die Polarisationsebene des Strahlenbündels parallel zu der Axe der Platte, d. h. in der Richtung $A\,B$ liegt, so erscheinen bei jeder Stellung des Analysators die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell oder dunkel. Wird aber der Polarisator um einen Winkel α gegen AB geneigt, so erleidet die Polarisationsebene der durch die Quarzplatte gehenden Strahlen eine gleich grosse Ablenkung α' nach der andern Seite. Es ist demnach, wenn auf der

Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41. Fig. 42.



freien Hälfte die Polarisationsebene die Lage $A\,C$ hat, auf der bedeckten ihre Richtung $A\,C'$. Dreht man nun den Analysator, so werden je nachdem dessen Polarisationsebene in die Lage $c\,c$ oder $c'c'$ kommt, entweder die parallel $A\,C$ oder $A\,C'$ polarisirten Strahlen ausgelöscht; die betreffende Seite des Gesichtsfeldes erscheint vollständig dunkel, während auf der andern nur eine theilweise Abminderung der Beleuchtung auftritt, Fig. 40 und 41. In der Mittelstellung $b\,b$, Fig. 42, ist die beginnende Verdunkelung in beiden Kreishälften gleich stark, eine kleine Hin- und Herbewegung des Analysators ändert diese Gleichheit aber sofort in bedeutendem Grade. Diese Erscheinungen wiederholen sich bei einer Drehung um 180^0 [1]).

Bei der zur Beobachtung benutzten Mittelstellung des Analysators erscheint die Beschattung der beiden Felder um so dunkler, je kleiner der Winkel α, Fig. 39, ist, welchen die Ebene des Polarisators mit der Axe der Quarzplatte macht. Der Verfertiger des Instruments orientirt die zwei letzteren Stücke so, dass sie parallel zu einander stehen,

[1]) Ueber die theoretische Ableitung der Erscheinungen, welche aus einaxigen Krystallen parallel zur Axe geschnittene Platten im polarisirten Lichte darbieten, siehe Wüllner's Lehrb. d. Phys. 3 Aufl. Bd. II. S. 568. — Laurent hatte bei den ersten seiner Apparate statt der Quarzplatte ein dünnes Gypsblättchen angewandt, welches dieselben Erscheinungen giebt. (Compt. rend. 78, 349.)

aber zugleich ist, wie schon §. 57 bemerkt, die Vorrichtung angebracht, dass der Polarisator mittelst des Ringes B, Fig. 38, in dem Führungsschlitz β etwas gedreht werden kann, wodurch das Feld heller wird. Hiermit lässt sich die Empfindlichkeit des Apparates ändern. Dieselbe ist im Allgemeinen um so bedeutender, je kleiner die Abweichung von der Parallelstellung gemacht wird, denn um so geringer werden die Bewegungen des Analysators sein müssen, um die vollständige Verdunkelung des einen oder andern Feldes hervorzubringen. Man wählt also eine möglichst starke Beschattung.

§. 59. Um das Instrument einzustellen, richtet man es gegen eine Natriumflamme, und schiebt das Ocular des Fernrohrs so, dass das Diaphragma mit seiner durch den Rand der Quarzplatte gegebenen verticalen Trennungslinie scharf erscheint. Sodann wird das analysirende Prisma gedreht, bis gleiche Dunkelheit der beiden Felder eintritt, und dem Polarisator diejenige Stellung gegeben, in welcher der Wechsel der Beschattung schon bei einer möglichst kleinen Hin- und Herbewegung des Analysators am deutlichsten hervortritt. Zur Bestimmung des Nullpunktes stellt man nun auch die Mittellage ein, in welcher zugleich die Trennungslinie des Kreises unsichtbar wird. Zweckmässig ist es hierbei, eine mit Wasser gefüllte Röhre einzulegen, um denselben Grad der Lichtabschwächung zu haben, wie nachher beim Beobachten mit der activen Flüssigkeitsschicht. Soll die Nulllage möglichst auf den Nullstrich der Theilung fallen, so lässt sich dies mit Hülfe der Schraube L, Fig. 38, bewerkstelligen.

Nach Einschaltung der Flüssigkeit ist die Kreisscheibe mit dem Analysator bei einer rechtsactiven Substanz nach rechts, bei einer linksactiven nach links zu drehen, um wieder zum Beobachtungspunkt zu gelangen. Sollte die Schicht in Folge von Färbung oder nicht vollständiger Klarheit ein zu dunkles Gesichtsfeld geben, so lässt sich, wie schon §. 58 bemerkt, durch eine kleine Drehung des Polarisators die Helligkeit vermehren, aber die gleiche Beschattung verschwindet dann erst bei grösseren Bewegungen des Analysators, und man erhält beträchtlichere Differenzen in den Ablesungen. Bei wasserklaren Flüssigkeiten betragen dieselben bloss einzelne Minuten. — Bezüglich der Bestimmung der Drehungsrichtung stark activer Substanzen gilt das beim Mitscherlich'schen Apparate, §. 46, Angeführte.

Zur Beleuchtung ist eine helle Natriumflamme nöthig, am besten dient hierzu die §. 46 Fig. 22 abgebildete Lampe. Benutzt man Flüssigkeitsröhren, welche von Wasser umflossen werden, so ist die Anordnung des ganzen Apparates die nämliche, wie sie beim Wild'schen Instrument, §. 50, Fig. 29, sich beschrieben findet.

Um die Fehler des Nicols auszugleichen, ist es nöthig, die Beobachtungen an den beiden um 180° entfernten Einstellungspunkten vorzunehmen und das Mittel zu ziehen.

Die folgende Tabelle enthält als Beispiel eine Anzahl von Beobachtungen, welche mit einem von Hofmann verfertigten Instrumente erhalten wurden. Die Theilung des Kreises lief von 0^0 aus nach rechts und links mit wachsenden Zahlen bis 180^0, der Nullpunkt befand sich in jedem Halbkreis bei ungefähr 90^0. Als active Flüssigkeit diente Rohrzuckerlösung.

Röhre mit Wasser		Röhren mit Zuckerlösung			
Nullpunkte		Beobachtungsreihe a Röhrenlänge 200,48 mm		Beobachtungsreihe b Röhrenlänge 300,08 mm	
Halbkreis I.	Halbkreis II.	Halbkreis I.	Halbkreis II.	Halbkreis I.	Halbkreis II.
$89^0 54'$	$89^0 56'$	$103^0 44'$	$76^0 10'$	$110^0 32'$	$69^0 14'$
53	57	42	9	35	11
56	55	45	5	36	10
57	55	39	5	31	15
59	55	46	4	33	12
52	59	41	7	33	16
54	54	38	10	32	13
57	56	40	5	30	15
56	56	41	9	35	16
56	56	42	7	31	14
$89^0 55{,}4'$	$89^0 55{,}9'$	$103^0 41{,}8'$	$76^0 7{,}1'$	$110^0 32{,}8'$	$69^0 13{,}6'$
		$103^0 41{,}8'$	$89^0 55{,}9'$	$110^0 32{,}8'$	$89^0 55{,}9'$
		$89^0 55{,}4'$	$76^0 7{,}1'$	$89^0 55{,}4'$	$69^0 13{,}6'$
Erhaltener Rotationswinkel $a =$		$13^0 46{,}4'$	$13^0 48{,}8'$	$20^0 37{,}4'$	$20^0 42{,}3'$
Mittel $a =$		$13^0 47{,}6' = 13{,}793^0$		$20^0 39{,}85' = 20{,}664^0$	
Für 1 dem $a =$		$6{,}880^0$		$6{,}886^0$	

d) Vergleichung der drei Polaristrobometer von Mitscherlich, Wild und Laurent.

§. 60. Um den erreichbaren Grad der Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Instrumenten zu prüfen, wurden unter Anwendung der nämlichen Flüssigkeitsröhre die Drehungswinkel zweier beliebiger Zuckerlösungen ermittelt, und zwar stets durch 40 Ablesungen, von welchen

die Hälfte zur Feststellung der Nullpunkte diente. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

Apparat von	Lösung I.		Lösung II.	
	Röhrenlänge 219,79 mm	Drehungswinkel für 100 mm	Röhrenlänge 220,00 mm	Drehungswinkel für 100 mm
Mitscherlich . .	20,227°	9,203°	14,570°	6,623°
Wild	20,285	9,229	14,574	6,625
Laurent	20,268	9,222	14,602	6,637

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die Angaben der verschiedenen Apparate stets auf zehntel Grade übereinstimmen und die Differenzen in der zweiten, bisweilen auch erst in der dritten Decimale hervortreten. Es ist daher gleichgültig, welches von den drei Instrumenten man anwendet, der Unterschied liegt bloss in der verschiedenen Leichtigkeit der Beobachtung.

Was ferner die zwischen verschiedenen Beobachtern auftretenden Unterschiede betrifft, so lässt sich die Grösse derselben aus folgenden Versuchen ersehen, bei welchen die Ablenkung einer Zuckerlösung durch zwei Personen bestimmt wurde, die ungefähr gleich grosse Uebung im Gebrauche der drei Instrumente besassen.

Polaristrobometer von	Länge der Röhre in mm	Gefundener Drehungswinkel		Drehungswinkel für 1 dcm		Differenz A — B
		Beobachter A	Beobachter B	Beobachter A	Beobachter B	
Mitscherlich	219,89	15,165°	15,160°	6,896°	6,894°	+ 0,002°
	1000,60	68,809	68,751	6,876	6,871	+ 0,005
Wild	99,92	6,941	6,849	6,947	6,854	+ 0,093
	219,79	15,171	15,078	6,903	6,860	+ 0,043
Laurent	200,48	13,786	13,793	6,876	6,880	— 0,004
	300,08	20,628	20,664	6,874	6,886	— 0,012
			Mittel	6,895	6,874	+ 0,021
Mittlerer Fehler einer Bestimmung [1])				± 0,028	± 0,015	

[1]) Mittlerer Fehler einer Bestimmung $= \pm \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \cdots \delta_n^2}{n - 1}}$, wenn $\delta_1\ \delta_2 \cdots \delta_n$ die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen vom arithmetischen Mittel, und n die Anzahl der Bestimmungen bedeutet.

Hiernach bewegen sich die Differenzen zwischen den beiden Beobachtern nur in den hundertsteln oder sogar tausendsteln Graden. Von derselben Ordnung sind, wie aus der Tabelle ebenfalls ersichtlich, die Abweichungen, welche sich bei Anwendung verschiedener Röhren ergeben, vorausgesetzt, dass ihre Länge mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm$ 0,05 mm bestimmt ist, was bei den obigen Versuchen der Fall war. Ueber diesen letztern Punkt siehe ferner §. 75.

c) Bestimmung des Drehungswinkels für verschiedene Strahlen. (Broch'sches Verfahren.)

§. 61. Die bisher genannten Instrumente eignen sich nur zur Bestimmung der Drehung des gelben Natriumstrahles *D*. Man könnte zwar, wenigstens beim Mitscherlich'schen und Wild'schen Apparat, in die Flamme des Gasbrenners statt Kochsalz auch andere Substanzen einführen, welche homogene Färbungen erzeugen, und zwar würden hierfür noch Lithium- und Thalliumverbindungen brauchbar sein. Bei der rothen Lithiumflamme zeigt sich jedoch der Nachtheil, dass dieselbe zu lichtschwach ist, um genaue Beobachtungen zu ermöglichen; ausserdem enthält sie noch gelbe Strahlen, welche indess durch ein vor den Apparat gesetztes rothes Glas absorbirt werden können. Bei den Thalliumverbindungen ist es wegen ihrer Flüchtigkeit schwierig, die grüne Flammenfärbung auf längere Zeit mit der nöthigen Intensität zu unterhalten.

§. 62. Ein Verfahren, welches die Drehung für eine ganze Anzahl Strahlen von bekannter Wellenlänge zu bestimmen erlaubt, ist 1846 von Broch [1]) und gleichzeitig von Fizeau und Foucault [2]) angegeben, und später von verschiedenen Beobachtern, wie Hoppe-Seyler, Wiedemann u. A. benutzt worden. Bei demselben dient als Lichtquelle Sonnenlicht, welches mit Hülfe eines Heliostaten horizontal in ein verdunkeltes Zimmer reflectirt wird. Den Strahl lässt man der Reihe nach durchlaufen: a) Ein polarisirendes Nicol. b) Die Schicht activer Substanz. c) Das analysirende Nicol. d) Einen Spectralapparat, bestehend aus Collimatorrohr, Prisma und Fernrohr, welch' letzteres mit Fadenkreuz versehen sein muss. War der Analysator zuerst ohne die active Schicht auf den Punkt grösster Dunkelheit (Nullpunkt) eingestellt worden, so erscheint, wenn nun die Flüssigkeit eingeschaltet wird, im Fernrohr das Spectrum mit den Fraunhofer'schen Linien. Indem man sodann den Analysator dreht, findet sich eine Lage, wo ein verticaler schwarzer Streif in das Gesichtsfeld tritt und beim Weiterbewegen durch dasselbe wandert. Diese Erscheinung rührt davon her, dass das Nicol bei seiner Drehung nach einander diejenigen Strahlen auslöscht, deren Polarisations-

[1]) Broch, Dove's Repertorium d. Physik, 7, 113. — [2]) Fizeau und Foucault, Compt. rend. 21, 1155.

ebenen senkrecht zu seiner eigenen stehen. Hat man das Fadenkreuz des Fernrohrs zuerst auf eine der Fraunhofer'schen Linien gerichtet, und bringt man sodann den schwarzen Streif mit demselben zur Deckung, so ergiebt die am Theilkreis abgelesene Stellung des Analysators den Drehungswinkel für den betreffenden Strahl. Auf die nämliche Weise wird die Ablenkung für andere Stellen des Spectrums bestimmt.

§. 63. Statt des Sonnenlichtes, welches nur eine sehr beschränkte Anwendung erlaubt, lassen sich bei diesem Verfahren auch künstliche Lichtquellen dienstbar machen. V. v. Lang[1]) hat die Lithium-, Natrium- und Thalliumlinie zur Einstellung des Fadenkreuzes benutzt, indem er das Licht einer mit dem betreffenden Salze versehenen Bunsen'schen Lampe zuerst durch den Apparat gehen lässt. Dieselbe wird sodann entfernt und eine leuchtende Flamme (Argandbrenner) an deren Stelle gesetzt, um das zur Erzeugung des schwarzen Eliminationsstreifens nöthige continuirliche Spectrum zu erhalten. Führt man nun durch Drehen des Analysators den Streif auf das Fadenkreuz, dessen Stellung natürlich unverändert geblieben sein muss, so ergiebt sich die Ablenkung des Strahles. Auf dieselbe Weise lässt sich das Licht einer Geissler'schen Wasserstoffröhre benutzen, wodurch es möglich wird, die Drehungswinkel für sechs Strahlen von bekannter Wellenlänge zu ermitteln. In der folgenden Tabelle sind diese künstlichen Linien mit den Fraunhofer'schen Linien zusammengestellt, um deren Lage im Spectrum zu kennzeichnen[2]).

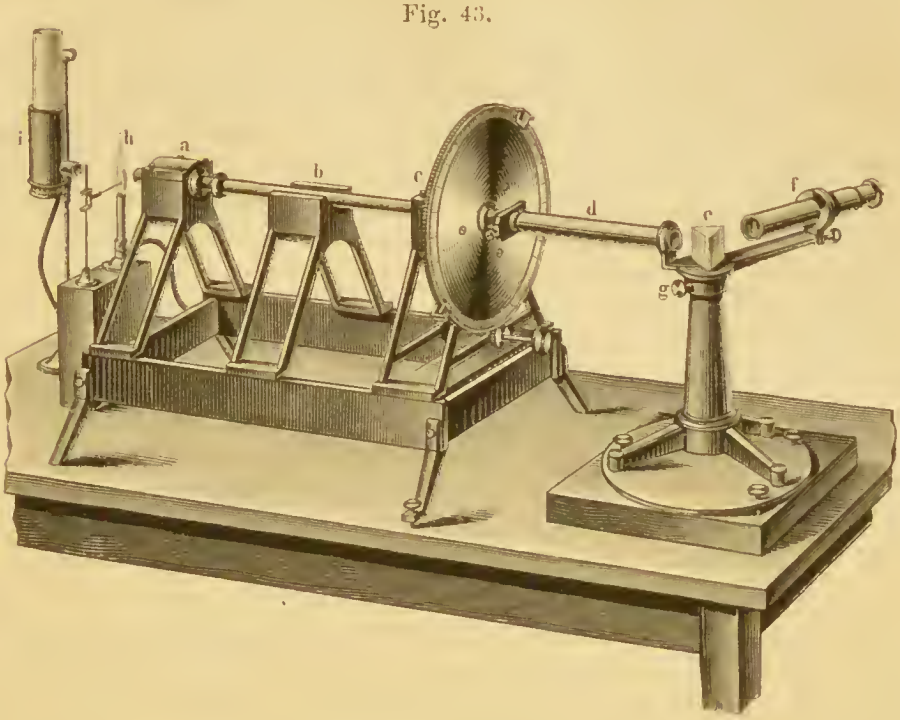
Künstliche Linien		Fraunhofer'sche Linien	Wellenlängen in mm
		A	0,0007607
		B	0,0006872
Rothe Lithiumlinie	$Li\alpha$		0,0006712
Rothe Wasserstofflinie	$H\alpha$	*C*	0,0006567
Gelbe Natriumlinie	Na	*D*	0,0005893
Grüne Thalliumlinie	Tl		0,0005350
		E	0,0005271
		b	0,0005182
Grünblaue Wasserstofflinie	$H\beta$	*F*	0,0004862
Blauviolette Wasserstofflinie	$H\gamma$		0,0004343
		G	0,0004304
		H	0,0003956

[1]) v. Lang, Pogg. Ann. 156, 422.

[2]) Die angegebenen Wellenlängen für die Fraunhofer'schen Linien (von welchen *C* mit $H\alpha$, *D* mit Na, *F* mit $H\beta$ coincidirt) sowie für die Linie $H\gamma$

Die Anordnung des Apparates ist in Fig. 43 dargestellt. Derselbe setzt sich zusammen aus einem Mitscherlich'schen Polaristrobometer,

Fig. 43.



welches bei *a* das polarisirende, bei *c* das drehbare analysirende Nicol besitzt, und einem davor gestellten Spectralapparat, bestehend aus dem Spaltrohr *d*, Prisma *e* und drehbarem Fernrohr *f*. In dem letztern sind an Stelle des gewöhnlichen Fadenkreuzes zwei parallele Verticalfäden

---

sind die Mittel der Bestimmungen von Fraunhofer, van der Willigen, Ditscheiner, Ångström, Stefan und Mascart. (Wüllner's Lehrb. d. Phys. 3 Aufl. 2, 136 u. 431.) Für Li$_\alpha$ und Tl hat Ketteler (Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn, 1865) die Werthe 6706 und 5345 mit Bezug auf Na = 5888 gegeben; setzt man Na = 5893, so wird Li = 6712 und Tl = 5350.

Vielleicht lassen sich auch noch andere Metalllinien benutzen, wie folgende:

	Wellenlänge in mm	
Rothe Kaliumlinie	0,0007607	(Fraunhofer'sche Linie *A*)
Rothe Cadmiumlinie	0,000644	(Hurion)
Grüne Cadmiumlinie	0,000534	(„)
Grüne Magnesiumlinie	0,0005182	(Fraunhofer'sche Linie *b*)
Blaue Cadmiumlinie	0,000468	(Hurion)
Blaue Strontiumlinie	0,0004607	(Lecoq de Boisbaudran)
Blauviol. Cadmiumlinie	0,000441	(Hurion)
Violette Indiumlinie	0,0004101	(Lecoq de Boisbaudran).

Hurion (Pogg. Beiblätter 2, 83). — Lecoq de Boisbaudran (Spectres lumineux. Paris, 1874).

angebracht, deren Abstand von einander etwas grösser ist, als die Breite des zu beobachtenden schwarzen Streifens. Zur Ermittelung des Drehungswinkels einer Substanz sind folgende Operationen auszuführen: 1. Bestimmung der Nullstellung des Analysators, wozu der Spectralapparat noch nicht vorzusetzen ist. Das Flüssigkeitsrohr *b* bleibt leer oder wird mit Wasser gefüllt, als Lichtquelle dient die Argand'sche Lampe *i*. — 2. Der Spectralapparat wird an seine Stelle gebracht, vor das Nicol *a* die Linien erzeugende Lichtquelle *h* (Bunsen'scher Brenner mit der Salzperle oder Wasserstoffrohr) aufgestellt, und der Analysator so gedreht, dass er Licht hindurchlässt. Nachdem man die Spalte des Collimatorrohres *d* ziemlich weit gemacht hat, wird das Fernrohr *f* horizontal verschoben, bis die betreffende helle Linie genau zwischen die Parallelfäden zu liegen kommt, und sodann die Arretirungsschraube *g* angezogen. Diese Einstellung des Fernrohrs lässt sich etwas leichter bewerkstelligen, wenn man hinter dem Bunsen'schen Brenner *h* zugleich die Argandlampe *i* mit kleiner Flamme brennen lässt, so dass die Fäden auf erhelltem Grunde sich zeigen. — 3. Man schaltet die mit der activen Flüssigkeit gefüllte Röhre ein, bringt die Argandlampe zum starken Leuchten, und dreht nun den Analysator, bis im Fernrohr ein breiter schwarzer Streif erscheint, dessen Ränder nach beiden Seiten heller werden. Derselbe wird zwischen die Parallelfäden eingestellt und sodann die Ablesung am Theilkreise des Analysators vorgenommen. Schliesslich kann man durch nochmaliges Erzeugen der hellen Linie prüfen, ob die Lage des Fernrohrs keine Veränderung erlitten hat.

Bei der Beobachtung von Stellen, welche nahe den Enden des Spectrums liegen, wie die rothe Lithiumlinie, reicht die Beleuchtung mit einer Argandlampe nicht hin, da dieselbe zu wenig rothe Strahlen ausgiebt, um auf beiden Seiten des schwarzen Streifens genügende Helligkeit zu geben. Es muss dann zur Erzeugung des continuirlichen Spectrums Drummond'sches Kalklicht benutzt werden.

Das obige Verfahren lässt nicht diejenige Uebereinstimmung bei wiederholten Beobachtungen zu, wie sie die eigentlichen Polaristrobometer geben, da das Einstellen des schwarzen Streifens in Folge seiner verwaschenen Ränder einige Unsicherheit darbietet. So wurden z. B. von Lang (a. a. O.) bei der Bestimmung des Drehungsvermögens einer Quarzplatte folgende Stellungen (Azimute) des Analysators erhalten: (Die Beobachtungsreihen 1 und 2 sind unter Anwendung eines Argandbrenners, 3 und 4 mit Drummond'schem Licht ausgeführt, und es hatte bei den zwei letzteren der Polarisator eine andere Lage als bei 1 und 2. In die Tabelle sind zugleich die Temperaturen der Quarzplatte aufgenommen, welche zwar Schwankungen zeigen, jedoch in so geringem Grade, dass hierin nicht die Ursache der Differenzen in den Einstellungen liegen kann.)

1		2		3		4	
Natriumlinie		Thalliumlinie		Natriumlinie		Lithiumlinie	
Temp.	Azim.	Temp.	Azim.	Temp.	Azim.	Temp.	Azim.
17,8°	72,23°	20,0°	69,28°	19,0°	91,81°	22,0°	102,65°
20,1	71,53	20,1	70,20	17,0	93,53	20,5	103,15
20,0	70,29	19,7	68,12	19,4	93,37	21,5	103,57
20,4	72,14	20,0	68,73	20,0	92,89	18,3	103,71
20,1	71,90	20,5	69,62	19,5	93,33	19,6	104,03
21,0	71,11	20,6	68,82	20,0	93,08	20,0	103,15
21,7	71,20					19,9	102,64
20,2°	71,49°	20,2°	69,19°	19,1°	93,00°	20,3°	103,27°
	± 0,25		± 0,20		± 0,25		± 0,20

B. Messung der Länge der Flüssigkeitsröhren und die Einrichtung derselben.

§. 64. Die zu den Polarisationsapparaten gehörigen Röhren sollen stets aus Glas bestehen. Meistens werden sie in der Länge von 2 dem angefertigt, doch kommen auch kürzere von 1 dem, sowie auch solche von 3 und mehr Decimetern in Gebrauch, falls der Apparat dies zulässt. Der innere Durchmesser kann zwischen 6 und 10 mm schwanken, die Wandstärke muss circa 2 mm betragen. Die Enden werden sorgfältig ebengeschliffen, und hierbei ist darauf zu achten, dass die beiden Schleifflächen möglichst senkrecht zur Rohraxe stehen, indem sonst eine genaue Bestimmung der Länge sich nicht ausführen lässt. Ferner ist es zweckmässig, die innere Rohrwandung mit grobem Smirgel matt zu schleifen, um störende Lichtreflexe an derselben zu vermeiden.

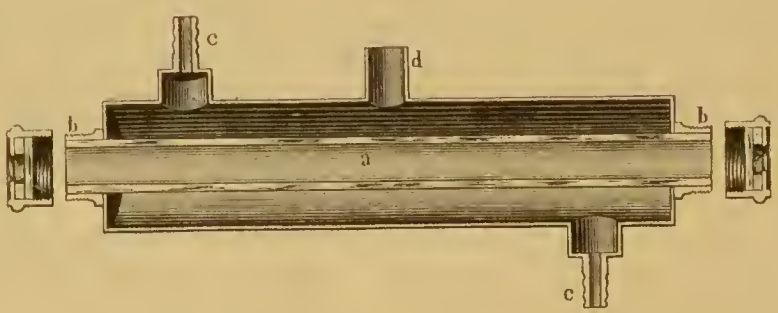
Der Verschluss der Röhren geschieht gewöhnlich in der Fig. 44 (a. f. S.) gezeichneten Weise durch planparallele Glasplatten, welche durch einen übergeschraubten Deckel angedrückt werden, wobei auf die innere Fläche der letztern ein Ring von Kautschuk oder weichem Leder zu legen ist. Wie Scheibler [1]) zuerst bemerkt hat, kann indess diese Art des Verschlusses zu einer Fehlerquelle Veranlassung geben, welche in der Fähigkeit des Glases begründet ist, durch Druck doppeltbrechend zu werden und circularpolarisirtes Licht zu erzeugen. Wenn in Folge

[1]) Scheibler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 268.

schlechter Kühlung innere Spannungen in der Glasmasse vorhanden sind, so tritt die Erscheinung auch schon ohne Anwendung von Druck auf, sie wird durch solchen aber noch mehr verstärkt. Diese Wirkungen können bei starkem Anpressen der Deckgläser so erheblich werden, dass sie Fehler veranlassen, welche ganze Grade betragen. Es ist daher durchaus nöthig, neu angeschaffte Platten sorgfältig zu prüfen, ehe man sie in Gebrauch nimmt. Hierzu wird der Nullpunkt des Polarisationsapparates durch eine Anzahl Beobachtungen bestimmt und zwar zuerst unter Einlegung der offenen Röhre, dann, nachdem man an die letztere eine Glasplatte unter mässig starkem Druck angelegt hat. Da an verschiedenen Stellen der Platte die Wirkung ungleich sein kann, so dreht man das Rohr etwas um seine Axe und wiederholt die Prüfung an einer andern Stelle. Ist ein Deckglas circularpolarisirend gefunden worden, so sind es gewöhnlich auch alle übrigen derselben Lieferung, falls sie aus der nämlichen Glastafel geschnitten wurden.

§. 65. Die den Apparaten beigegebenen Röhren sind meist in eine einfache Messinghülse gekittet oder sie besitzen gar keine Umhüllung, es ist also die eingeschlossene Flüssigkeit der Wirkung der jeweiligen Lufttemperatur ausgesetzt. Wie aber §. 22 erörtert, wird das Rotationsvermögen der meisten Substanzen in erheblichem Grade durch die Wärme beeinflusst, und man hat daher nöthig, die Temperatur der Flüssigkeit während der Beobachtung zu beherrschen. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man die Glasröhre mit einem 4 bis 5 cm weiten Messingmantel umgiebt, und durch den Zwischenraum Wasser fliessen lässt, welches vorher in einem Reservoir auf die gewünschte Temperatur gebracht wird. Fig. 44 zeigt eine solche Wasserbadröhre. Das Glasrohr

Fig. 44.



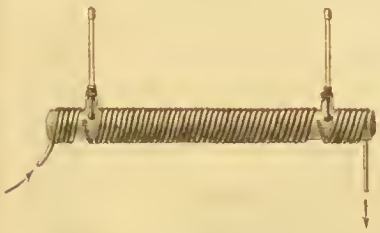
a ist in die beiden Hülsen *bb* mit Siegellack eingekittet. Die Oeffnungen *cc* dienen für den Zu- und Abfluss des Wassers, der Ansatz *d* ist zum Einsetzen eines Thermometers bestimmt. Die Anordnung des ganzen Apparates beim Gebrauch dieser Röhren ist beim Wild'schen Polaristrobometer (§. 50, Fig. 29) beschrieben.

Eine andere Vorrichtung, bei welcher die Beobachtungsröhre durch einen viereckigen Blechkasten geht, welcher mit Wasser gefüllt wird,

findet sich beim Mitscherlich'schen Instrument, §. 48, Fig. 26, angegeben.

Schliesslich können auch Röhren von der Fig. 45 gezeichneten Art angewandt werden, welche mit einer oder zwei Lagen von dünnem Bleirohr umwickelt sind, durch das man Wasser fliessen lässt. Zwei seitliche Ansätze dienen zum Ein- und Ausgiessen der Flüssigkeit, sowie zur Aufnahme der Thermometer. Die beiden Endplatten lassen sich dann ein für alle Mal an die Röhre ankitten, wozu eine Auflösung von Hausenblase in Essigsäure dient. Ueber das Bleirohr wird eine dicke Lage Flanell gewickelt, um die Abkühlung zu verhindern.

Fig. 45.



§. 66. *Messung der Rohrlänge.* In die Formel zur Berechnung der specifischen Drehung geht die Röhrenlänge als absolute Grösse ein, und wenn die Resultate verschiedener Beobachter mit einander vergleichbar sein sollen, so ist Uebereinstimmung der Längenmaasse nothwendiges Erforderniss. Bei den betreffenden Messinstrumenten muss daher vor Allem eine richtige Millimetertheilung vorausgesetzt werden.

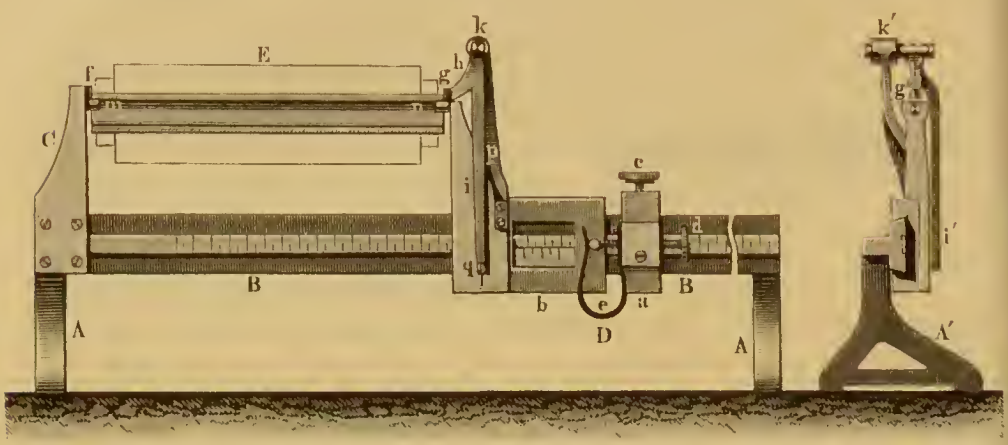
Vielfach verlässt man sich hinsichtlich der Röhrenlängen auf die Angabe des Verfertigers. Zur Controle der käuflichen 1 und 2 Decimeterröhren können nach Scheibler[1]) runde, mit geraden Endflächen versehene Messingstäbe angewandt werden, welche genau die Länge von 100 resp. 200 mm besitzen. Wird ein solcher Stab in die an einem Ende mit der Deckplatte verschlossene Röhre eingeschoben, mit der Vorsicht, dass er nicht schief zu liegen kommt, so darf beim Anschieben des andern Deckgläschens dieses nicht anstossen, und ebenso darf der Stab in der ganz geschlossenen Röhre beim Bewegen kein Klappern vernehmen lassen.

Für alle genaueren Versuche muss die Rohrlänge auf mindestens 0,1 mm sicher bekannt sein, und es ist daher wünschenswerth, dieselbe selbst messen zu können. Fig. 46 (a. f. S.) stellt ein zu diesem Zwecke vom Mechaniker Feldhausen in Aachen construirtes Instrument dar, welches so eingerichtet ist, dass es für Röhren von beliebigem Kaliber, sowie auch bei solchen sich anwenden lässt, die bereits mit Wasserbadmantel umgeben sind. Eine auf zwei Füssen AA (A' in der Seitenansicht) horizontal befestigte Messingschiene BB von $3^1/_2$ dem Länge trägt an dem einen Ende die feste Platte C und ferner den verschiebbaren Schlitten D. Der letztere besteht aus dem Stück a, welches durch die

[1]) Scheibler, Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1867, 226; 1874, 786.

Schraube c sich festklemmen lässt, und durch eine Mikrometerschraube d, sowie die Feder e mit dem zweiten Stück b in Verbindung steht, so dass diesem eine feine Bewegung ertheilt werden kann. Die Schiene BB

Fig. 46.



ist mit Millimetertheilung versehen, und an dem Schlittenstück b ein Nonius befindlich, welcher $^1/_{20}$ mm ablesen lässt. An der Platte C, sowie der ihr zugekehrten Seite des Schlittens b sind horizontal zwei runde Stahlzapfen $m\,n$ angeschraubt, welche zum Tragen des zu messenden Rohres E (in der Zeichnung eine Mantelröhre) dienen. Ueber dem Zapfen m ist ein verticales Stahlprisma f angebracht, dessen scharfe Kante den Rand des Rohres berührt. Ein ebensolches Prisma g befindet sich am Ende des aus zwei Schenkeln bestehenden Hebels $h\,i$, welcher um den Punkt k drehbar ist. Diese Theile (in der Seitenansicht mit $g'\,h'\,i'\,k'$ bezeichnet), sind an dem Schlittenstück b befestigt. Der an der vordern Seite des letztern herunterragende Hebel i wird durch eine Feder p nach links gedrückt, und an seinem untern Theile ist ein Indexstrich q angebracht, welcher einer Marke auf dem Stücke b entspricht. Bei Benutzung des Instrumentes werden zunächst die beiden Zapfen m und n abgeschraubt, und der Schlitten D soweit gegen das Ende C geschoben, dass die Schneiden der beiden Stahlprismen f und g sehr nahe zusammen kommen. Stellt man nun den Schlittentheil a fest, und bewegt mittelst der Mikrometerschraube d das Stück b vorwärts, so wird im Momente der Berührung der Schneiden f und g der anfangs nach links stehende Hebel i sich zu verschieben beginnen, und man hört mit dem Drehen der Schraube auf, wenn die beiden Marken q sich decken. Die Ablesung in dieser Stellung giebt den Nullpunkt. Nach dem Wiederansehrauben der Zapfen m und n schiebt man den Schlitten soweit zurück, dass die zu messende Röhre an den beiden ersteren sich lose einhängen lässt; hierauf wird das Rohr fest gegen die Schneide f gerückt, und mittelst der Schraube d die bewegliche Schneide g so eingestellt, dass wieder die zwei Marken q zur Deckung gelangen. Da die

beiden ringförmigen Endflächen der Röhren nie vollständig parallel mit einander sein werden, so wiederholt man die Messung an verschiedenen Stellen, indem man das Rohr um 90°, 180° und 270° dreht. Das Mittel dieser Bestimmungen giebt dann die mittlere Länge.

Hat man ein Kathetometer zur Verfügung, so lässt sich ferner folgendes Verfahren anwenden, um die Rohrlänge zu messen: Eine Glasröhre *ab* (Fig. 47), welche sich in das zu messende Beobachtungsrohr leicht einschieben lässt, ohne darin zu wackeln, wird an einem Ende *b* zugeschmolzen und zu einer stumpfen Spitze ausgezogen, die man mit der Feile etwas zuschärft. Nachdem man von dem offenen Ende *a* soviel abgeschnitten hat, dass die Röhre einige Millimeter kürzer ist, als das Beobachtungsrohr, wird dieselbe auf etwa $^1/_4$ ihrer Länge mit Quecksilber gefüllt und letzteres durch einen hinuntergedrückten Kork *c* festgehalten. In den obern Theil *a* schiebt man ein gut anschliessendes und stark befettetes Stück Kautschukschlauch *d*, und sucht dann einen Glasstab *e* von solcher Dicke aus, dass er sich in dem letztern mit sanfter Reibung verschieben lässt. Um hierbei der Luft Ausgang zu verschaffen, muss vorher das Kautschukrohr der Länge nach aufgeschnitten werden. Der Glasstab wird an beiden Enden etwas ausgezogen, die eine Spitze *f* zugeschärft, und mit der andern soweit in die Röhre und den darin behufs Geradführung befindlichen Kork *g* geschoben, dass die Länge der ganzen Vorrichtung etwas mehr beträgt, als diejenige der zu messenden Flüssigkeitsröhre. Die letztere verschliesst man an einem Ende mit Deckplatte und Schraube, lässt dann das beschriebene Instru-

Fig. 47.

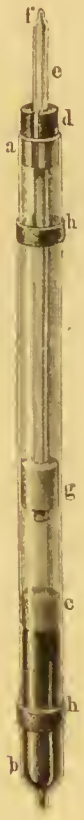
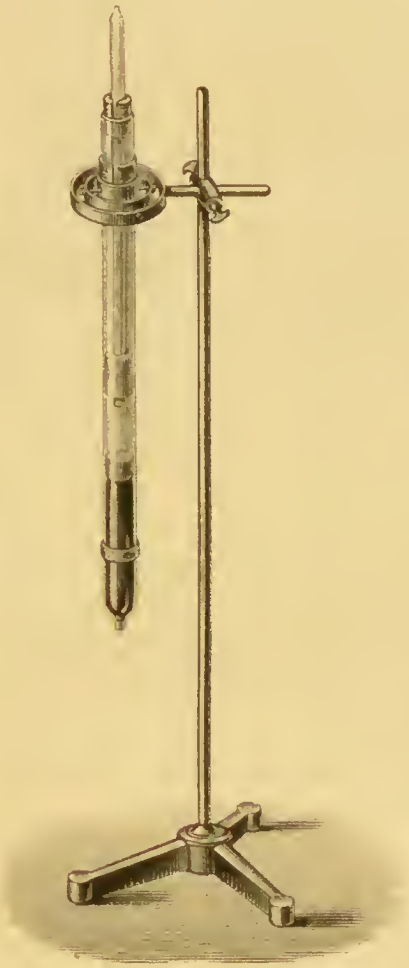


Fig. 48.



ment eingleiten, drückt die vorstehende Spitze *f* des Glasstabes mit der zweiten Deckplatte herunter und schraubt den Deckel fest. Hierauf wird die untere Platte gelöst, das Rohr herausgezogen und ohne die Spitze *f* zu berühren, in einem cardanischen Ringe befestigt, in welchem es vermöge der Quecksilberbeschwerung vollständig senkrecht hängt. Siehe Fig. 48 (a. v. S.). Mittelst eines davor aufgestellten Kathetometers wird schliesslich die Entfernung der beiden Spitzen *f* und *b* gemessen. — Bei diesem Verfahren lassen sich, wenn der bewegliche Glasstab wiederholt herausgezogen und wieder eingedrückt wird, Bestimmungen erhalten, welche bloss um $\pm$ 0,02 mm vom Mittelwerth abweichen. — Im Falle die Vorrichtung (Fig. 47) in der zu messenden Röhre wackelt, werden behufs centraler Führung einige Kautschukringe *hh* umgelegt.

Bestimmt man den Drehungswinkel einer Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen, so muss die Längenveränderung der Röhre in Betracht gezogen werden. Hierbei genügt es, als linearen Ausdehnungscoëfficienten des Glases für 1° den mittleren Werth 0,0000085 $= \beta$ anzunehmen. Bezeichnet t die Temperatur, bei welcher der Millimetermaassstab hergestellt, sowie die Länge der Röhre $= L_t$ gemessen wurde, so ist, wenn man die letztere sodann einer andern Temperatur t' aussetzt, ihre Länge:

$$L_{t'} = L_t\,[1 + \beta\,(t' - t)], \text{ wenn } t' > t$$

oder

$$L_{t'} = L_t\,[1 - \beta\,(t - t')], \text{ wenn } t' < t.$$

Misst z. B. eine Röhre bei der Temperatur 20° genau 200 mm, so würde hiernach ihre Länge bei 30° = 200,02 mm, oder bei 10° = 99,98 mm sein. Diese Correction kommt also nur bei starken Temperaturveränderungen und langen Röhren in Betracht.

C. Bestimmung des Procentgehaltes der Lösungen.

§. 67. *Herstellung der Lösungen durch Abwägen des activen und inactiven Bestandtheils.* Man benutzt hierzu am besten kleine vor der Lampe geblasene, mit Glasstöpsel verschliessbare Kölbchen von 25 bis 100 ebcm Inhalt, welche einen weiten Hals besitzen. Fig. 49. — Ist zuerst der active Körper in dem Kölbchen abgewogen worden und hat man die zur Erzeugung eines bestimmten Procentgehaltes nöthige Quantität Lösungsmittel berechnet, so wird dieselbe erst mit Hülfe einer weit, dann einer eng ausgezogenen Pipette eingefüllt. Da man hierbei leicht 1 oder 2 Tropfen Flüssigkeit zusetzt, und daher nicht ganz exact der verlangte Procentgehalt sich erreichen lässt, so ist es bequemer, diese Operation auf einer offenen gröberen Wage vorzunehmen und nachher mittelst der Analysenwage die wirklich zugefügte Quantität genau zu ermitteln [1]).

[1]) Statt des gewöhnlichen Verfahrens, den Körper auf die linke, die Gewichte auf die rechte Wageschale zu legen, lässt sich zweckmässig folgendes

§. 68. Der Procentgehalt frisch bereiteter Lösungen lässt sich, wenn man bis auf Milligramme wiegt, auf drei Decimalen genau erhalten.

Fig. 49.

Diese Sicherheit liegt jedoch nicht mehr vor, sowie man wegen Trübung der Flüssigkeit genöthigt ist, dieselbe zu filtriren, indem dann durch die theilweise Verdunstung des Lösungsmittels der Procentgehalt an nicht flüchtiger activer Substanz sich erhöhen wird. Um über die Grösse der hierdurch entstehenden Fehler ein Urtheil zu gewinnen, wurden einige Versuche angestellt, und zwar zum Theil in der Weise, dass man den ganzen Filtrirapparat auf die Wage brachte, oder anderntheils durch Ermittelung des Gehaltes vor und nach der Filtration. Es wurden stets Sternfilter von schwedischem Papier benutzt, und Trichter sowie Gefässe möglichst bedeckt gehalten.

Wässerige Flüssigkeiten: a) 43,131 g Wasser filtrirten in vier Minuten und verloren 0,019 g durch Verdunstung. Lufttemperatur 18°. — 99,614 g Wasser filtrirten in 11 Minuten mit einem Verlust von 0,041 g. Temperatur 20°. Hiernach würde bei der Filtration von circa 40 bis 100 g einer z. B. 10 procentigen Lösung der Gehalt um den Werth 0,004 zunehmen. — b) Bei der 3 Minuten dauernden Filtration von 50 ebem einer wässerigen Lösung von Silbernitrat erhöhte sich der Gehalt von 9,708 auf 9,713 Proc. Temperatur 24,5°. Die Zunahme beträgt also 0,005, was mit den ersteren Versuchen übereinstimmt.

Alkoholische Flüssigkeiten: a) 31,007 g Alkohol von 94 Gew.-Proc. filtrirten in vier Minuten und verloren 0,067 g durch Verdunstung. Temperatur 18°. — 71,494 g desselben Alkohols filtrirten in zehn Mi-

---

anwenden: Man bringt auf die linke Schale ein beliebiges Gewicht, welches schwerer ist, als alle bei den betreffenden Versuchen zu wiegenden Körper. Ein 50 g Stück reicht in den meisten Fällen aus. Auf die rechte Schale wird zuerst das leere Gefäss, in welchem der Körper abgewogen werden soll, gesetzt und soviel Gewichtsstücke zugelegt, bis die Wage einsteht. Dasselbe geschieht nach dem Einfüllen der Substanzen. Der Vorzug dieser Methode besteht darin, dass die Wage, indem sie immer der nämlichen Belastung unterworfen wird, stets dieselbe Schwingungsdauer annimmt. Hat man den Ausschlag des Zeigers für 1 mg einmal bestimmt, so lässt sich bei nahe bevorstehendem Gleichgewicht aus der Beobachtung einer Schwingung sehr rasch die richtige Stelle finden, an welche der Reiter zu setzen ist. Das Wägen geht also schneller von statten, als bei der gewöhnlichen Methode. Bedingung ist aber auch hier, dass bei zusammengehörigen Wägungen die Länge der Balkenarme keine Aenderung erfahren darf. Will man diesen Fehler vermeiden, so muss das eigentliche Substitutions- (Borda'sche) Verfahren der Wägung benutzt werden.

unten und verloren 0,114 g. Temperatur 19°. — Hätten die obigen Mengen Flüssigkeit 10 Proc. active Substanz gelöst enthalten, so müsste diese durch die Filtration nach dem ersten Versuch auf 10,022, nach dem zweiten auf 10,016 gestiegen sein. — b) 50 cbcm einer Lösung von Silbernitrat in Alkohol von 78 Gew.-Proc. filtrirten in zehn Minuten (Temperatur 23°) und es erhöhte sich der Procentgehalt von 9,686 auf 9,714, bei einem andern Versuch auf 9,736, also um 0,028 bis 0,050.

Nimmt man an, dass die Verdunstung unabhängig von der Concentration der Lösungen und ferner proportional der filtrirten Flüssigkeitsmenge sei, was beides aber nur ungefähr richtig ist, so lässt sich aus den obigen Versuchen schätzen, dass bei wässerigen Lösungen nach der Filtration der Gehalt für je 10 Proc. Substanz um den Werth 0,005, und bei alkoholischen um 0,02 bis 0,05 zugenommen hat.

Diese Vermehrungen des Procentgehaltes können also bei concentrirten Lösungen sehr beträchtlich werden, und wenn Alkohol als inactive Flüssigkeit dient, schon die erste Decimale um mehrere Einheiten ändern. Es sind somit die Filtrationen soviel wie möglich zu vermeiden.

Welchen Einfluss Fehler der obigen Art auf die Berechnung der specifischen Drehung ausüben, ergiebt sich aus §. 75.

§. 69. *Reduction der Wägungen auf den luftleeren Raum.* Will man nichts versäumen, um die procentische Zusammensetzung der Lösungen möglichst richtig zu erhalten, so müssen die vorgenommenen Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt werden. Hat man sich die Mühe gegeben, die Gewichtsmengen bis auf Milligramme genau zu bestimmen, wie es im Allgemeinen erforderlich ist, so macht es wenig Umstände, auch noch die kleine Correctionsrechnung anzubringen, und zwar ist dies um so mehr rathsam, als die Vernachlässigung derselben schon auf die zweite Decimale des Werthes für den Procentgehalt Einfluss haben kann. Im Allgemeinen wird der Fehler, welcher dem nicht reducirten Gehalte anhängt, um so grösser sein, je mehr sich die Dichte des activen Körpers und der Lösung von einander unterscheiden. Auf die specifische Drehung hat dies um so mehr Einfluss, je concentrirter die Lösung und je kleiner der Ablenkungswinkel ist.

Zur Ausführung der Reduction genügt folgendes einfaches Verfahren:

Bezeichnet

p das bei der Wägung in Luft gefundene Gewicht einer Substanz,

d das specifische Gewicht derselben,

so ergiebt sich das Gewicht γ, um welches die mit Messinggewichtsstücken abgewogene Substanz durch die verdrängte Luft zu leicht erscheint, aus der Formel [1]):

[1]) Betreffs der Ableitung dieser Formel siehe Kohlrausch. Leitfaden der praktischen Physik. 3. Aufl. S. 29.

$$\gamma = p \,.\, 0{,}0012 \left(\frac{1}{d} - 0{,}12\right).$$

Die Zahl 0,0012 ist die mittlere Dichtigkeit der atmosphärischen Luft, und 0,12 folgt aus der Division von 1 durch das specifische Gewicht des Messings, welches zu 8,4 gesetzt werden kann.

Das Gewicht der Substanz im luftleeren Raum P ist dann [1]):

$$P = p + \gamma.$$

Die genannten Coëfficienten reichen zur Reduction der Gewichte, welche in die Berechnung der specifischen Drehung activer Körper eintreten, vollständig aus, und es ist nicht nöthig, auf die wechselnde Dichtigkeit der Luft Rücksicht zu nehmen, also Temperatur und Barometerstand bei den Wägungen zu bestimmen [2]).

Zur schnellern Berechnung der Correctionen sind in der nachstehenden Tabelle für Substanzen von den specifischen Gewichten $d = 0{,}74$ bis 3,0 die Werthe angeführt, welche dem Theil $0{,}0012\left(\frac{1}{d} - 0{,}12\right)$ zukommen. Bezeichnet man diese Zahlen mit R, so ist das reducirte Gewicht des abgewogenen Körpers:

$$P = p + pR.$$

d	R	d	R	d	R	d	R
0,74	0,00148	0,92	0,00116	1,1	0,00095	1,7	0,00056
0,76	144	0,94	113	1,15	90	1,8	52
0,78	140	0,96	110	1,2	86	1,9	49
0,80	136	0,98	108	1,25	82	2,0	46
0,82	132	1,00	106	1,3	78	2,2	40
0,84	128	1,02	103	1,35	74	2,4	36
0,86	125	1,04	101	1,4	71	2,6	32
0,88	122	1,06	099	1,5	66	2,8	29
0,90	119	1,08	097	1,6	61	3,0	26

Für die Rechnung genügt es, die Wägungen p bis auf Decigramme und die specifischen Gewichte mit zwei Stellen zu nehmen. Folgendes Beispiel, welches die Herstellung einer Lösung von Aethyltartrat in Holzgeist betrifft, zeigt die Art der Reduction.

---

[1]) Würde die Dichte der Substanz grösser als 8,4 sein, welcher Fall aber bei den vorliegenden Untersuchungen nicht vorkommt, so wäre $P = p - \gamma$.

[2]) Ebenso hat der Umstand, dass die kleineren Gewichtsstücke aus Platin statt aus Messing bestehen, hier gar keinen Einfluss.

I. In der Luft abgewogene Menge Aethyltartrat: $p = 10{,}898$ g
Specifisches Gewicht des Aethyltartrats: $d = 1{,}2$.
Werth von R für 1,2 nach der Tabelle $= 0{,}00086$.
10,898 oder abgekürzt $10{,}9 \times 0{,}00086$ $= 0{,}009$ „
Gewicht im leeren Raum 10,907 g

II. Gewicht der nach Zusatz von Holzgeist dargestellten Lösung in Luft: $p = 27{,}269$ g
Specifisches Gewicht der Lösung: $d = 0{,}94$.
Werth von R für 0,94 nach der Tabelle $= 0{,}00113$
27,269 oder abgekürzt $27{,}3 \times 0{,}00113$ $= 0{,}031$ „
Gewicht im leeren Raum $= 27{,}300$ g

Hieraus ergiebt sich für die procentische Zusammensetzung der Lösung:

	Ohne Reduction	Mit Reduction	Differenz
Aethyltartrat	39,965	39,952	— 0,013
Holzgeist	60,035	60,048	+ 0,013

Bei der Herstellung von Lösungen sind zwei Wägungen auf das Vacuum zu reduciren: 1. diejenige der activen Substanz, wozu die Kenntniss des specifischen Gewichts derselben nöthig ist; 2. die der fertigen Lösung, deren Dichte ohnehin zur Berechnung der specifischen Drehung bestimmt werden muss. Im Falle die Dichte eines activen Körpers ganz unbekannt ist, was bei festen Stoffen vorkommen kann, so lässt sich die Schwierigkeit dadurch umgehen, dass man in dem Kölbchen zuerst das Lösungsmittel von bekanntem specifischen Gewicht abwiegt, und dann die active Substanz zusetzt.

In der nachfolgenden Tabelle sind die specifischen Gewichte einer Anzahl fester und flüssiger activer Körper, sowie mehrerer als Lösungsmittel sich eignender Flüssigkeiten angeführt. Was die Dichten der bei Untersuchungen über Drehung vorkommenden Lösungen betrifft, so werden dieselben selten über die Grenzen 0,8 bis 1,4 hinausgehen.

Active Substanzen.

	d		d
Terpentinöl	0,85 bis 0,91	Rohrzucker	1,58
Colophonium	1,07	Sorbin	1,65
Campher	0,99	Ammoniumhydromalat	1,55
Camphersäure	1,18	Weinsäure	1,75
Nicotin	1,01	Aethyltartrat	1,20
Cholesterin	1,07	Natriumammoniumtartrat	1,59
Santonin	1,25	Kaliumammoniumtartrat	1,70
Salicin und Phloridzin	1,43	Kaliumnatriumtartrat	1,78
Asparagin, krystallisirt	1,50	Natriumtartrat	1,79
Asparaginsäure	1,66	Kaliumhydrotartrat	1,96
Mannit	1,52	Kaliumtartrat	1,97
Milchzucker	1,54	Brechweinstein	2,6

Inactive Lösungsmittel.

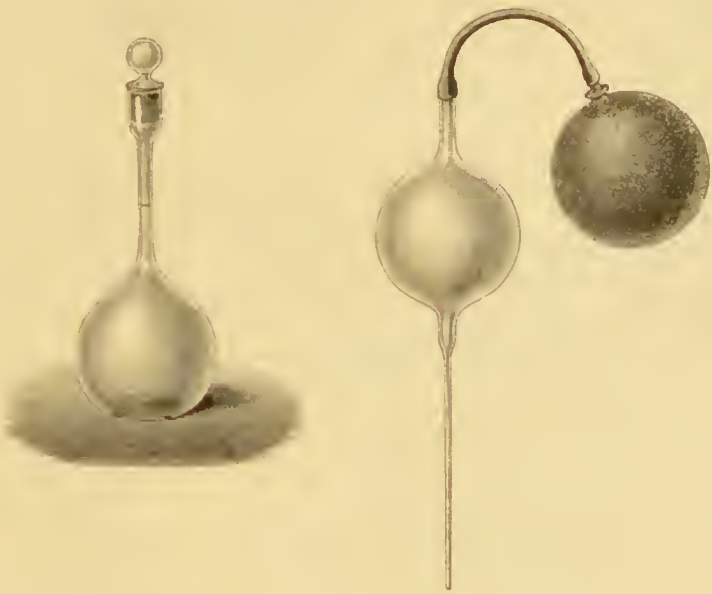
	d		*d*
Aether	0,71	Essigsäure	1,05
Alkohol	0,79	Nitrobenzol	1,20
Holzgeist	0,80	Ameisensäure	1,22
Aceton	0,80	Aethylenchlorid	1,26
Benzol und Toluol	0,88	Schwefelkohlenstoff	1,27
Essigäther	0,90	Chloroform	1,48
Anilin	1,04	Kohlentetrachlorid	1,60

D. Bestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten.

§. 70. Die einzige Methode, welche die nöthige Genauigkeit und Sicherheit liefert, ist diejenige der Wägung eines bestimmten Volums.

Hierzu lassen sich enghalsige Pyknometer von 10 bis 20 cbcm Inhalt benutzen, welche man mittelst einer capillar ausgezogenen und mit Kautschukkugel versehenen Pipette füllt oder entleert, Fig. 50. Das

Fig. 50.



Auswaschen und Trocknen der beiden Gefässe geschieht am raschesten mit Hülfe von Alkohol und nachher etwas wasserfreiem Aether. Zum Einstellen der Flüssigkeit auf die Marke wendet man ein aufgerolltes Stückchen Filtrirpapier oder Cigarettenpapier an. Hat der Hals des Pyknometers eine Weite von etwa 1 mm, so können wiederholte Einstellungen bei der nämlichen Temperatur, welche stets durch Einsenken in ein Wasserbad ertheilt werden muss, Gewichtsunterschiede von 0,5 bis 2 mg ergeben.

Eine grössere Genauigkeit gewährt das von Sprengel [1]) angegebene Pyknometer, Fig. 51. Dasselbe besteht aus einer U-förmigen Röhre von dünnem Glase, welche in zwei enge, rechtwinklig gebogene Spitzen *a* und *b* ausläuft. Der innere Durchmesser dieser beiden Haarröhrchen ist ungleich; bei dem einen *b*, welches zugleich mit einer Marke *m* versehen

Fig. 51.

Fig. 52.

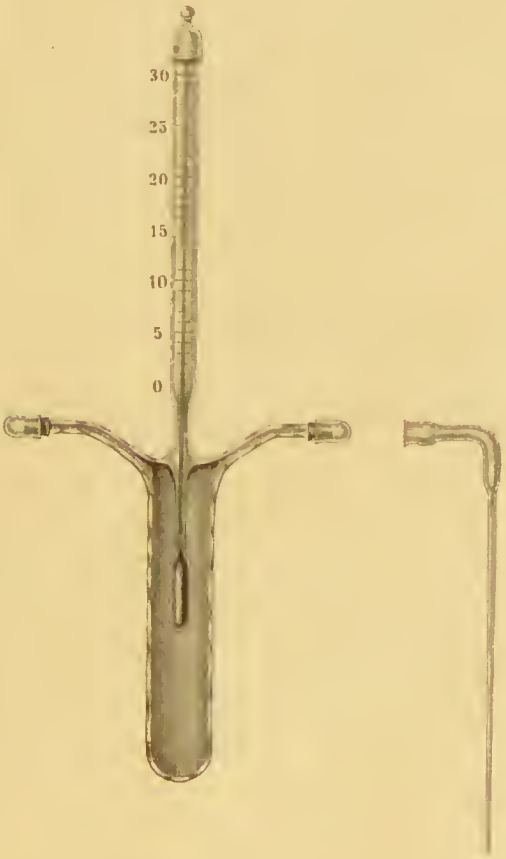
ist, beträgt er etwa $^1/_2$ mm, bei dem andern *a* weniger und zwar höchstens $^1/_4$ mm. Das Füllen des Apparates geschieht in der Fig. 52 gezeichneten Weise, indem man an das engere Röhrchen *a* mit Hülfe eines kleinen Stöpsels die Glaskugel *g* ansetzt, welche mit einem Stück Kautschukschlauch verbunden ist. An dem letztern wird gesogen, während die weitere Spitze *b* in die Flüssigkeit eintaucht. Ist die Kugel *g* etwas gross und hat man durch Saugen einen luftverdünnten Raum erzeugt, so geht, wenn hierauf das Kautschukrohr mit den Fingern zusammengedrückt wird, das Anfüllen des Apparates von selbst vor sich. Dasselbe ist beendigt, wenn die Flüssigkeit aus der Spitze *a* auszutreten beginnt. Die Kugel wird dann abgenommen und das Instrument bis nahe an seine Spitzen in ein Wasserbad eingetaucht, welchem man die verlangte Temperatur mitgetheilt hat. Bei der hierbei erfolgenden Volumänderung der Flüssigkeit zeigt sich nun, dass die letztere sich bloss in dem weitern Haarröhrchen *b* ausdehnt oder zusammenzieht, d. h. in der Richtung des kleinern Widerstandes. Die engere Spitze *a* bleibt immer vollständig gefüllt. Steht nach erlangter Temperatur die Flüssigkeit in dem Röhrchen *b* über die Marke hinaus, so lässt sie sich dadurch auf die letztere zurückführen, dass man das Ende der Spitze *a* mit einem kleinen Stück

[1]) Sprengel, Pogg. Ann. **150**, 459.

Fliesspapier berührt. Würde umgekehrt der Stand unter die Marke zurückgegangen sein, so hält man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit an die Spitze *a*. Derselbe wird sofort von der engen Capillarröhre eingesogen und die Flüssigkeitsmasse bewegt sich in der weitern Spitze *b* vorwärts. Diese Einstellung lässt sich sehr genau ausführen, so dass bei wiederholten Versuchen, genau gleiche Temperatur vorausgesetzt, das Gewicht des Apparates nur um 0,1 bis 0,2 mg schwankt. Beim Herausnehmen des Instrumentes aus dem Wasserbade, sowie beim Abwischen desselben hat man sich selbstverständlich zu hüten, die Spitze *a* zu berühren. Zum Entleeren verbindet man das Röhrchen *a* wieder mit der Kugel und bläst die Flüssigkeit heraus; durch Einsaugen von etwas Alkohol und Aether lässt sich der Apparat leicht reinigen und trocknen.

Eine andere Form des Sprengel'schen Pyknometers ist in Fig. 53 dargestellt[1]). Bei derselben befindet sich ein Thermometer in das Gefäss eingeschmolzen, man ist somit über die Temperatur der Flüssigkeit vollständig sicher. Im Uebrigen hat der Apparat wieder das engere und weitere Haarröhrchen, und zwar lässt sich an das letztere behufs Einsaugung der Flüssigkeit ein aufgeschliffenes gebogenes Glasrohr ansetzen. Die Enden der Spitzen können mit Glashütchen verschlossen werden, um Verdunstung zu verhindern. Dieses Pyknometer lässt ein sehr bequemes und genaues Arbeiten zu, man erhält die specifischen Gewichte bei mehrfachen Einstellungen höchstens um 2 bis 3 Einheiten in der fünften Decimale abweichend.

Fig. 53.



Will man die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten auf vier De-

[1]) Bezugsquellen: Dr. Geissler. Bonn. — Glasbläser Heintz. Aachen.

einmalen genau haben und erst Schwankungen in der fünften zulassen, so muss die Temperatur des Bades auf 0,2° constant gehalten werden. Eine Aenderung von dieser Grösse bringt bei einem Pyknometer von z. B. 10 cbcm Inhalt, wenn dasselbe zwischen 17° und 20° mit Wasser gefüllt ist, zwar nur eine Differenz von 0,4 mg im Gewichte hervor. Bei anderen stärker sich ausdehnenden Flüssigkeiten kann aber der Temperaturunterschied von 0,2° einer Differenz des Gewichtes von 10 cbcm bis gegen 2 mg entsprechen, und somit das specifische Gewicht um nahezu zwei Einheiten in der vierten Decimale geändert werden. Bei einem Pyknometer von 20 cbcm Inhalt würde der entstehende Fehler die Hälfte betragen.

Als Normaltemperatur wird, wie für den Drehungswinkel, am besten 20° gewählt. Zu den Wasserbädern können cylindrische Glasschalen dienen, welche man, um die Temperatur lange constant zu halten, von mehreren Litern Inhalt nimmt. Das eintauchende Thermometer muss wenigstens in fünftel Grade getheilt sein. Fassen die Pyknometer 10 bis 20 cbcm Flüssigkeit, so ist gewöhnlich die Temperaturausgleichung nach Verlauf von zehn Minuten vollständig erfolgt.

§. 71. Die *Berechnung des specifischen Gewichtes oder der Dichtigkeit* ist folgende: Das Pyknometer soll bei der nämlichen Temperatur t^0 zuerst mit destillirtem, zuvor durch Auskochen von Luft befreitem Wasser, und sodann mit der Flüssigkeit gefüllt worden sein. Von beiden Wägungen habe man das Gewicht des leeren Gefässes abgezogen, und es bezeichne:

W das Gewicht des Wassers,
F das Gewicht der Flüssigkeit.

Dann ist $\frac{F}{W}$ das relative specifische Gewicht der Flüssigkeit bei t^0, bezogen auf Wasser von der nämlichen Temperatur. Multiplicirt man diese Grösse mit der Dichte des Wassers bei $t^0 = Q$ (diejenige bei $4^0 = 1$ gesetzt), so resultirt das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei t^0 bezogen auf Wasser von 4°. Zieht man endlich noch den Einfluss der bei den Wägungen verdrängten Luft resp. ihre Dichtigkeit δ in Rechnung, so ergiebt sich das auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reducirte specifische Gewicht, welches die Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 besitzt und dessen Bezeichnung d_4^t sein soll, aus der Formel [1]):

$$d_4^t = \frac{F}{W}(Q - \delta) + \delta.$$

Dieser Werth drückt das richtige specifische Gewicht aus, resp. das

[1]) Betreffs der Ableitung der Formel siehe: F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 3. Aufl. S. 40.

Gewicht in Grammen, welches 1 ebem Flüssigkeit von der Temperatur t^0 im luftleeren Raum besitzt.

Bei der Normaltemperatur 20^0 beträgt die Dichtigkeit des Wassers $Q = 0{,}99826$. — Im Falle irgend eine andere Temperatur zu Grunde gelegt würde, findet man den entsprechenden Werth für Q in der §. 73 gegebenen Tabelle.

Für die Dichte δ der Luft, d. h. dem Gewichte von 1 ebem derselben in Grammen, welche von Druck und Temperatur abhängig ist, genügt es einen mittlern Werth und zwar 0,0012, oder wenn man auf fünf Decimalen rechnet 0,00119 zu nehmen. Liegen die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten zwischen den Grenzen 0,7 und 1,7, wie es wohl bei allen Lösungen activer Substanzen der Fall ist, und beträgt bei den Wägungen die Lufttemperatur 10 bis 25^0, der Barometerstand 720 bis 770 mm, so corrigirt der obige Coëfficient den Einfluss der Luft bis auf Abweichungen von höchstens vier Einheiten in der fünften Decimale richtig. Für die Bestimmung der specifischen Drehungen genügt es aber, die Dichtigkeiten auf vier Decimalstellen sicher zu ermitteln.

Man hat somit, wenn bei der Füllung des Pyknometers mit Wasser sowie der Flüssigkeit die Einstellung zur Marke bei 20^0 vorgenommen worden war, für die Berechnung des specifischen Gewichtes die Formel:

$$d_4^{20} = \left(\frac{F}{W}\, 0{,}99707\right) + 0{,}00119,$$

$$log.\ 0{,}99707 = 0{,}998726 - 1.$$

Beispiel: Bei der Bestimmung des specifischen Gewichts einer wässerigen Zuckerlösung betrug die im Pyknometer bei 20^0 enthaltene Wassermenge $W = 13{,}6158$ g und das Gewicht der Lösung $F = 15{,}4015$ g. Hieraus ergiebt sich nach der obigen Formel $d_4^{20} = 1{,}1290$. Ohne Reduction auf den luftleeren Raum, d. h. bei Berechnung des Werthes $\frac{F}{W}\, 0{,}99826$ erhält man 1,1292, somit das specifische Gewicht um 0,0002 zu hoch. — Für eine alkoholische Campherlösung wurde gefunden $F = 11{,}4260$ g, $W = 13{,}6158$ g, woraus $d_4^{20} = 0{,}83863$; ohne Berücksichtigung von δ resultirt 0,83763, also eine um 0,001 zu kleine Zahl.

Ist für ein bestimmtes Pyknometer der Wasserinhalt W bei der Normaltemperatur ein für alle Mal bestimmt worden, so berechnet man den Quotienten $\frac{Q - 0{,}00199}{W} = C \left(\text{für } 20^0 : \frac{0{,}99707}{W}\right)$. Mit diesen Constanten ergiebt sich dann für irgend eine Flüssigkeit aus der Wägung F das specifische Gewicht:

$$d_4^t = F \,.\, C + 0{,}00119.$$

Würde man als Normaltemperatur, wie es ebenfalls gebräuchlich ist, $17{,}5^0$ wählen, so ist, da hierfür $Q = 0{,}99875$ beträgt:

$$d_4^{17,5} = \left(\frac{F}{W}\ 0{,}99756\right) + 0{,}00119.$$

Soll endlich das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bei irgend einer andern Temperatur bestimmt werden, als derjenigen, bei welcher man den Wasserinhalt des Pyknometers ermittelte, so kommt bei der Berechnung die Veränderung der Grösse des Gefässes, d. h. der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases, in Betracht. Bezeichnet:

F die bei der Temperatur t^0 im Pyknometer abgemessene Gewichtsmenge Flüssigkeit,
W die bei der Temperatur T eingestellte Gewichtsmenge Wasser,
Q die Dichtigkeit des Wassers bei T^0 (siehe die Tabelle §. 73),
δ die mittlere Dichtigkeit der Luft (0,0012),
γ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases, wofür 0,000025 gesetzt werden kann,

so ergiebt sich das auf Wasser von 4^0 und den luftleeren Raum reducirte specifische Gewicht, welches die Flüssigkeit bei der Temperatur t^0 besitzt, mit genügender Genauigkeit aus der Formel:

$$d_4^t = \frac{F}{W}\left[1 + (T - t)\gamma\right](Q - \delta) + \delta.$$

E. Ermittelung der Concentration der Lösungen.

(Herstellung der Lösungen im Messkölbchen.)

§. 72. Die Concentration, worunter die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung verstanden sein soll, ergiebt sich, wenn nach den vorhergehenden Methoden Procentgehalt und Dichte bestimmt worden sind, aus dem Producte beider. Sie lässt sich aber auch direct ermitteln, indem man eine abgewogene Menge des activen Körpers mit Hülfe eines Messkölbchens auf ein bestimmtes Volum Lösung bringt.

Dieses letztere Verfahren genügt in den Fällen, wo es sich bloss um die Berechnung der specifischen Drehung handelt, welche der activen Substanz in einer einzelnen Lösung zukommt. Will man aber die Veränderungen verfolgen, welche die specifische Rotation durch wechselnde Mengen inactiver Flüssigkeit erleidet, und die Drehungsconstante des reinen Körpers ableiten, so muss, wie §. 24 und §. 25 erörtert, durchaus die procentische Zusammensetzung der Lösungen bekannt sein. Diese lässt sich auch mit Hülfe des Messkölbchens finden, indem man bloss das dargestellte Volum zu wägen hat. Es ist dann diese Methode einfacher, als diejenige der Darstellung eines unbestimmten Volums der Lösung und Ermittelung des specifischen Gewichts derselben, da weniger Wägungen auszuführen sind. Dagegen besitzt sie den Nachtheil, dass die

Volumbestimmung im Messkölbchen sich lange nicht so genau ausführen lässt, wie im Pyknometer, und ferner grössere Flüssigkeitsmengen auf die Normaltemperatur zu bringen sind, was eine entsprechend längere Zeit erfordert. Ausserdem hat man es nicht so leicht in der Hand, Lösungen von gewünschter procentischer Zusammensetzung zu erzielen. Für genaue Versuche ist das Verfahren mit Bestimmung des specifischen Gewichts im Pyknometer entschieden vorzuziehen.

Die anzuwendenden Messkölbchen, Fig. 54, deren Volum je nach dem Inhalt der Polarisationsröhren 20 bis 50 ebem betragen kann, müssen einen höchstens etwa 8 mm weiten Hals besitzen; ferner ist die Marke tief anzubringen, um Ungleichförmigkeit der Lösung beim Auffüllen möglichst zu vermeiden. Bevor man die entweder im Kölbchen selbst oder zuvor in einem andern Gefäss bereitete Lösung bis zur Marke verdünnt, wird ein Thermometer in die Flüssigkeit getaucht, und die Normaltemperatur (20°) entweder durch Erwärmen mit der Hand oder mittelst eines Wasserbades ertheilt. Schliesslich hebt man das Thermometer empor, spült es mit etwas Lösungsmittel ab, und stellt auf den Strich ein.

Fig. 54.

Aus der Wägung des dargestellten Volums Lösung findet man zugleich annähernd das specifische Gewicht derselben, und kann, wenn man will, nach §. 69 die Reduction auf den luftleeren Raum vornehmen, um die procentische Zusammensetzung genauer zu erhalten.

§. 73. *Aichung der Messkölbchen.* Der Inhalt der Messgefässe muss nach richtigen Cubikcentimetern ermittelt werden, d. h. dem Volum, welches 1 g Wasser im luftleeren Raum abgewogen, bei der Temperatur 4° besitzt. Gesetzt ein Kölbchen sei bereits mit Marke versehen, so füllt man es zunächst bis nahe zu derselben mit destillirtem Wasser, senkt ein Thermometer ein und bringt die Flüssigkeit durch Erwärmen oder Abkühlen auf die Normaltemperatur, bei welcher das Gefäss gebraucht werden soll (20° oder 17,5°). Nach dem Entfernen des Thermometers wird soweit Wasser zugegeben, dass der untere Rand der concaven Flüssigkeitsoberfläche bei horizontalem Durchsehen genau an dem Striche tangirt. Sodann befreit man den Hals des Kölbchens von allen anhängenden Tropfen und ermittelt das Gewicht des Wassers. Zur Reduction auf den luftleeren Raum lässt sich mit genügender Genauigkeit annehmen, dass unter Benutzung von Messinggewichten jedes Gramm

Wasser bei der Wägung in Luft um 1 mg zu leicht erscheint[1]). Für p Gramme Wasser ist daher das reducirte Gewicht $P = p + 0{,}001\ p$. Kennt man sodann die Dichtigkeit Q des Wassers bei der Versuchstemperatur t^0, bezogen auf die Dichte bei 4^0 als Einheit, oder mit anderen Worten, das Gewicht von 1 cbcm Wasser von t^0 in Grammen, so ergiebt sich das Volum V_t in Cubikcentimetern, welches das Kölbchen bei t^0 besitzt, aus der Gleichung:

$$V_t = \frac{P}{Q}.$$

Die Werthe für die Dichtigkeit Q des Wassers bei verschiedenen Temperaturen findet man aus der folgenden Tabelle, welche Rosetti[2]) aus den Bestimmungen verschiedener Beobachter (Kopp, Despretz, Hagen, Matthiessen und Rosetti) abgeleitet hat. Es sind die Zahlen von 0^0 bis 50^0 aufgenommen, um die Berechnung des Volums von Messkolben oder Pyknometern bei allen diesen Temperaturen zu ermöglichen:

t	Q	t	Q
0^0	0,99987	26^0	0,99687
1	0,99993	27	0,99660
2	0,99997	28	0,99633
3	0,99999	29	0,99605
4	1,00000	30	0,99577
5	0,99999	31	0,99547
6	0,99997	32	0,99517
7	0,99993	33	0,99485
8	0,99989	34	0,99452
9	0,99982	35	0,99418
10	0,99975	36	0,99383
11	0,99966	37	0,99347
12	0,99955	38	0,99310
13	0,99943	39	0,99273
14	0,99930	40	0,99235
15	0,99916	41	0,99197
16	0,99900	42	0,99158
17	0,99884	43	0,99118
18	0,99865	44	0,99078
19	0,99846	45	0,99037
20	0,99826	46	0,98996
21	0,99805	47	0,98954
22	0,99783	48	0,98910
23	0,99760	49	0,98865
24	0,99737	50	0,98819
25	0,99712		

[1]) Vorausgesetzt, dass die Wassermenge nicht mehr als etwa 100 g beträgt. Für grössere Quantitäten muss der in §. 69 gegebene Werth 0,00106 g oder 1,06 mg benutzt werden. — [2]) Rosetti, Pogg. Ann. Erg.-Bd. 5, 268.

Gesetzt es fasse ein Messkölbchen 25,065 g Wasser von 20^0, ist so das auf den luftleeren Raum corrigirte Gewicht $P = 25{,}065 + 0{,}025 = 25{,}09$, und das Volum bei $20^0 = \frac{25{,}09}{0{,}99826} = 25{,}13$ cbcm.

Hat der Hals eines Messkölbchens eine Weite von 7 bis 8 mm, so können bei mehrfachen Einstellungen auf die Marke, auch wenn dieselben möglichst sorgfältig ausgeführt werden, doch Unterschiede von etwa 0,05 cbcm auftreten. Beispielsweise gaben drei fernere bei 20^0 vorgenommene Ausmessungen des obigen Kölbchens statt 25,13 cbcm die Werthe 25,16; 25,11; 25,17. Eine Abweichung von 0,05 cbcm hat aber auf die Berechnung des Gehaltes in 100 cbcm einen nicht unerheblichen Einfluss. Beträgt z. B. das Volum des Kölbchens 25 cbcm und sind in der Lösung 5 g Substanz enthalten, so dass also die Concentration $c = 20$ g beträgt, so ändert sich diese für eine Zu- oder Abnahme von 0,05 cbcm um $\mp$ 0,04 g. Dieser Fehler verkleinert sich proportional mit der Grösse des Kölbchens und der Verminderung der Concentration, er beträgt demnach z. B. bei einer Lösung von 5 g zu 50 cbcm, wobei also $c = 10$ ist, nur noch $\pm$ 0,01 g. Welchen Einfluss die Fehler in der Bestimmung der Concentration auf den Werth der specifischen Drehung haben, ergiebt sich aus §. 75.

Soll ein Messkolben auf einen bestimmten Voluminhalt geaicht werden, so geschieht dies auf die Weise, dass man in demselben die entsprechende Gewichtsmenge Wasser einwägt, und den Stand im Halse durch einen Strich notirt. Als Merkmal dient der untere Theil des concaven Flüssigkeitsmeniscus. Will man z. B. ein Kölbchen herstellen, welches bei 20^0 genau 50 cbcm fasst, so entspricht dieses Volum, da nach der obigen Tabelle 1 cbcm Wasser von 20^0 das Gewicht von 0,99826 g hat, $50 \times 0{,}99826 = 49{,}913$ g Wasser. Dem Frühern zufolge muss wegen der verdrängten Luft noch $\frac{1}{1000}$ dieses Betrages abgezogen werden, und es würden also 49,863 g Wasser von 20^0 in das vorher tarirte Kölbchen einzuwägen sein. Hierbei basirt die Volumbestimmung aber nur auf einem einzigen Versuch. Zur Erlangung genauer Resultate muss nachträglich der Inhalt des Gefässes durch mehrmalige Auswägungen mit Wasser und Ziehen des Mittels festgestellt werden. In diesem Falle erhält man dann wohl immer einen Werth, welcher von einer ganzen Zahl abweicht, und da hierdurch die Einfachheit der Concentrationsberechnungen doch verloren geht, ist es auch nicht nöthig, auf die Feststellung der Marke grosse Sorgfalt zu legen.

Wenn ein Messgefäss bei einer andern Temperatur t' gebraucht wird, als derjenigen t, bei welcher die Aichung vorgenommen wurde, so ist die cubische Ausdehnung des Glases zu berücksichtigen, welche zu 0,000025 für 1^0 angenommen werden kann. Zur Berechnung des Volums bei t' dienen, wenn V_t den Inhalt bei der Aichungstemperatur bezeichnet, die Formeln:

$$V_{t'} = V_t[1 + 0{,}000025\,(t' - t)] \text{ im Falle } t' > t$$
$$V_{t'} = V_t[1 - 0{,}000025\,(t - t')] \quad „ \quad „ \quad t' < t.$$

Die Volumänderungen kommen aber nur bei starken Temperaturverschiedenheiten und grösseren Messgefässen in Betracht.

§. 74. Die Aichung der zu Titrirungen dienenden Messgefässe, z. B. eines 100 cbcm Kolbens wird nach dem Vorschlage von Mohr[1]) in der Weise vorgenommen, dass man in demselben 100 g Wasser von der Temperatur 17,5° abwiegt und dieses Volum als 100 cbcm bezeichnet. Die Reductionen auf das Volum bei 4°, sowie auf den luftleeren Raum werden also weggelassen. Die so erhaltenen Cubikcentimeter sind dann etwas grösser als die wahren, und zwar, da die Dichte des Wassers bei 17,5° = 0,99875 ist und bei der Wägung in Luft hiervon 0,00105 g abgezogen werden müssen, in dem Verhältniss von 1 : 0,9977. Um Mohr'sche Cubikcentimeter in wahre umzurechnen, hat man daher die Zahl derselben durch 0,9977 zu dividiren.

Bei Zugrundelegung solcher Mohr'scher Cubikcentimeter werden die Werthe für die Concentration der Lösungen grösser, diejenigen für die specifische Drehung kleiner als bei Anwendung richtiger Cubikcentimeter, und zwar dem obigen Verhältnisse entsprechend. Die Concentrationen nach Mohr müssen daher mit 0,9977 multiplicirt oder die specifischen Drehungen durch 0,9977 dividirt werden, um die Werthe zu erhalten, welche sich auf die richtigen Cubikcentimeter beziehen.

Die Definition der specifischen Drehung schliesst die wahren Cubikcentimeter ein und es sind somit diese bei allen wissenschaftlichen Angaben zu Grunde zu legen.

F. Einfluss der verschiedenen Beobachtungsfehler auf die specifische Drehung.

§. 75. Von den in die Formeln $[\alpha] = \frac{10^4\,\alpha}{L.d.p}$ oder $\frac{10^4\,\alpha}{L.c}$ eingehenden Grössen ist jede mit einem gewissen Beobachtungsfehler behaftet, worüber folgende Schätzungen gemacht werden können.

1. Bezüglich des Drehungswinkels α haben die in §. 60 mitgetheilten Versuche ergeben, dass die von verschiedenen Beobachtern mit verschiedenen Instrumenten vorgenommenen Messungen im Allgemeinen erst in den hundertstel Graden von einander abweichen, und dass der

---

[1]) Mohr, Lehrbuch der Titrirmethode. 4. Aufl. S. 37.

mittlere Fehler einer Bestimmung zu etwa $\pm$ 0,025° anzunehmen ist. In den nachfolgenden Rechnungen soll ein Fehlermaximum von 0,05° zu Grunde gelegt werden.

2. Die Länge L der Röhren lässt sich nach den in §. 66 angegebenen Verfahren leicht so bestimmen, dass die Abweichungen auf 100 mm den Betrag von $\pm$ 0,05 mm niemals übersteigen.

3. Das specifische Gewicht d der Lösungen wird nach §. 70 und 71 mittelst der Pyknometer auf vier Decimalen genau erhalten. Als höchster Fehler, welcher eintreten würde, wenn man die Normaltemperatur um mehr als 1° unrichtig nimmt oder in gewissen Fällen die Reduction auf den luftleeren Raum unterlässt, kann 0,001 gesetzt werden.

4. Hinsichtlich des Procentgehaltes p der Lösungen kann der Einfluss, welchen die Vernachlässigung der Reduction der Wägungen hat, bis zu etwa 0,01 gehen. In §. 68 ist aber bemerkt, dass wenn Filtrationen vorgenommen werden müssen, in Folge von Verdunstung sich der Gehalt bei wässerigen Lösungen für je 10 Proc. um 0,005, bei alkoholischen um den Werth 0,02 bis 0,05 erhöhen kann. Um eine bei allen Flüssigkeiten möglicherweise vorkommende Zahl zu wählen, soll in Folgendem der Einfluss eines Fehlers von 0,02 geprüft werden.

5. Bei der Bestimmung der Concentration c können nach §. 73, wenn z. B. die Lösungen 20 g Substanz enthalten, Fehler von 0,04 g vorkommen. Dieser Betrag soll als Mittel festgehalten werden.

Um einen ungefähren Anhaltspunkt zu gewinnen, welchen Einfluss jeder einzelne dieser Fehler auf den Werth der specifischen Drehung ausübt, sind nachstehende Beispiele berechnet worden, welche Substanzen von ungleichem Rotationsvermögen und die Benutzung von Lösungen verschiedener Concentration betreffen.

I. Lösungen von Terpentinöl in Alkohol.

Fehler	α	L	d	p	c	$[\alpha]$	Diff.
			50 procentige Lösung.				
	15,49°	100	0,825	49,97	41,23	37,57°	—
$\alpha = 0{,}05$	15,54	100	0,825	49,97	—	37,70	0,13°
$L = 0{,}05$	15,49	100,05	0,825	49,97	—	37,55	0,02
$d = 0{,}001$	15,49	100	0,826	49,97	—	37,53	0,04
$p = 0{,}02$	15,49	100	0,825	49,99	—	37,56	0,01
$c = 0{,}04$	15,49	100	—	—	41,27	37,53	0,04
			30 procentige Lösung.				
	9,23°	100	0,813	29,97	24,37	37,88°	—
$\alpha = 0{,}05$	9,28	100	0,813	29,97	—	38,09	0,21°
$L = 0{,}05$	9,23	100,05	0,813	29,97	—	37,86	0,02
$d = 0{,}001$	9,23	100	0,814	29,97	—	37,83	0,05
$p = 0{,}02$	9,23	100	0,813	29,99	—	37,85	0,03
$c = 0{,}04$	9,23	100	—	—	24,41	37,81	0,07
			10 procentige Lösung.				
	3,09°	100	0,801	10,01	8,02	38,54°	—
$\alpha = 0{,}05$	3,14	100	0,801	10,01	—	39,16	0,62°
$L = 0{,}05$	3,09	100,05	0,801	10,01	—	38,52	0,02
$d = 0{,}001$	3,09	100	0,802	10,01	—	38,49	0,05
$p = 0{,}02$	3,09	100	0,801	10,03	—	38,46	0,08
$c = 0{,}04$	3,09	100	—	—	8,06	38,34	0,20

II. Lösungen von Rohrzucker in Wasser.

Fehler	α	L	d	p	c	$[\alpha]$	Diff.
			40 procentige Lösung.				
	31,17°	100	1,177	39,98	47,06	66,24°	—
$\alpha = 0{,}05$	31,22	100	1,177	39,98	—	66,35	0,11°
$L = 0{,}05$	31,17	100,05	1,177	39,98	—	66,21	0,03
$d = 0{,}001$	31,17	100	1,178	39,98	—	66,18	0,06
$p = 0{,}02$	31,17	100	1,177	40,00	—	66,21	0,03
$c = 0{,}04$	31,17	100	—	—	47,10	66,18	0,06
			17 procentige Lösung.				
	12,06°	100	1,068	16,99	18,15	66,46°	—
$\alpha = 0{,}05$	12,11	100	1,068	16,99	—	66,74	0,28°
$L = 0{,}05$	12,06	100,05	1,068	16,99	—	66,43	0,03
$d = 0{,}001$	12,06	100	1,069	16,99	—	66,40	0,06
$p = 0{,}02$	12,06	100	1,068	17,01	—	66,39	0,07
$c = 0{,}04$	12,06	100	—	—	18,19	66,30	0,16
			5 procentige Lösung.				
	3,39°	100	1,018	5,00	5,09	66,60°	—
$\alpha = 0{,}05$	3,44	100	1,018	5,00	—	67,58	0,98°
$L = 0{,}05$	3,39	100,05	1,018	5,00	—	66,57	0,03
$d = 0{,}001$	3,39	100	1,019	5,00	—	66,54	0,06
$p = 0{,}02$	3,39	100	1,018	5,02	—	66,34	0,26
$c = 0{,}04$	3,39	100	—	—	5,13	66,08	0,52

III. Lösungen von Nicotin in Alkohol.

Fehler	α	L	d	p	c	$[\alpha]$	Diff.
			60procentige Lösung.				
	83,69°	100	0,920	59,93	55,14	151,79°	—
$\alpha = 0{,}05$	83,74	100	0,920	59,93	—	151,88	0,09°
$L = 0{,}05$	83,69	100,05	0,920	59,93	—	151,71	0,08
$d = 0{,}001$	83,69	100	0,921	59,93	—	151,62	0,17
$p = 0{,}02$	83,69	100	0,920	59,95	—	151,74	0,05
$c = 0{,}04$	83,69	100	—	—	55,18	151,67	0,12
			30procentige Lösung.				
	37,35°	100	0,855	30,03	25,68	145,47°	—
$\alpha = 0{,}05$	37,40	100	0,855	30,03	—	145,66	0,19°
$L = 0{,}05$	37,35	100,05	0,855	30,03	—	145,39	0,08
$d = 0{,}001$	37,35	100	0,856	30,03	—	145,30	0,17
$p = 0{,}02$	37,35	100	0,855	30,05	—	145,37	0,10
$c = 0{,}04$	37,35	100	—	—	25,72	145,22	0,25
			15procentige Lösung.				
	17,47°	100	0,825	14,96	12,34	141,55°	—
$\alpha = 0{,}05$	17,52	100	0,825	14,96	—	141,96	0,41°
$L = 0{,}05$	17,47	100,05	0,825	14,96	—	141,48	0,07
$d = 0{,}001$	17,47	100	0,826	14,96	—	141,38	0,17
$p = 0{,}02$	17,47	100	0,825	14,98	—	141,36	0,19
$c = 0{,}04$	17,47	100	—	—	12,38	141,11	0,44

Aus den vorstehenden Beispielen lässt sich ersehen, dass es vor Allem der Drehungswinkel ist, auf dessen möglichst genaue Bestimmung man Rücksicht zu nehmen hat, und dies selbstverständlich um so mehr, je kleiner derselbe ist. Der Fehler in der Längenmessung der Röhre bedingt nur geringe Abweichungen, etwas grösser derjenige des specifischen Gewichts, und zwar werden beide um so mehr Einfluss haben, je höher der Werth der specifischen Drehung ist. Bezüglich der Fehler

des Procentgehaltes und der Concentration tritt natürlich eine um so stärkere Aenderung des Resultates ein, je verdünnter die Lösungen sind; in Wirklichkeit wird indess diese Zunahme nicht so stark sein, als sie die obigen Rechnungen zeigen, indem bei denselben die Fehler für alle Lösungen gleich angenommen wurden, während sie mit der Verdünnung sich verkleinern.

Im Allgemeinen sind nun die Fehler wohl selten so gross, wie sie bei den vorstehenden Beispielen zu Grunde gelegt wurden, und mit der Verkleinerung derselben nehmen proportional auch die Differenzen vom richtigen Resultat ab. Ferner können die Fehler der einzelnen Beobachtungsgrössen theils positiv, theils negativ sein, und sich daher unter Umständen im Resultate aufheben. Immerhin sieht man aber, dass es schon eines sorgfältigen Arbeitens bedarf, um nur die erste Decimale der specifischen Drehung richtig zu erhalten, und dass es bei allen Untersuchungen dieser Art nöthig ist, sich über die Genauigkeit, mit welcher die verschiedenen Messungen ausgeführt werden können, Rechenschaft zu geben, damit ein Urtheil über den Werth des Endresultates möglich wird.

VI.

Praktische Anwendungen des Drehungsvermögens.

A. Bestimmung des Rohrzuckers. Optische Saccharimetrie.

§. 76. Die Bestimmung des Zuckergehaltes wässeriger Lösungen aus dem Drehungsvermögen derselben fusst auf folgenden, von Biot festgestellten Sätzen:

1. Die Ablenkung der Polarisationsebene ist pròportional der Länge der Flüssigkeitsschicht.

2. Die Ablenkung ist proportional der Concentration, d. h. der Anzahl Gramme Zucker in der Volumeinheit (100 oder 1000 cbcm) Lösung.

Ist demnach durch einen Versuch ein für alle Mal der Drehungswinkel ermittelt worden, welchen eine Zuckerlösung von bekannter Concentration in einer Röhre von bestimmter Länge hervorbringt, so lässt sich aus der beobachteten Ablenkung irgend einer unbekannten Lösung die in 100 cbcm derselben enthaltene Anzahl Gramme Zucker durch einfache Proportion berechnen.

Wie indess schon §. 23 und §. 37 erörtert, ist der zweite Biot'sche Satz nicht streng richtig; es nimmt das specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers mit steigender Concentration etwas ab, so dass eine Lösung von dem doppelten Gehalt nicht genau die zweifache Ablenkung, sondern eine etwas geringere hervorbringt. Die hierdurch entstehenden Fehler sind indess nur gering, und sie können, wenn es sich nicht um sehr genaue Bestimmungen handelt, vernachlässigt werden. In Nachstehendem ist bei der Beschreibung der Saccharimeter zunächst die völlige Gültigkeit des obigen Satzes vorausgesetzt, die Correctionen bezüglich der Inconstanz der Drehung sind stets gesondert abgehandelt.

Als Saccharimeter kann selbstverständlich jeder der früher beschriebenen Polarisationsapparate dienen, indess werden dieselben zu diesem

Zwecke anstatt mit Kreisgradtheilung gewöhnlich mit einer Scala versehen, welche direct die entsprechenden Mengen Zucker ablesen lässt. Ausserdem sind Instrumente construirt worden, die eine andere optische Einrichtung besitzen und speciell nur die Ermittelung des Zuckers bezwecken. Die wichtigsten dieser Saccharimeter, welche in der Technik eine grosse Bedeutung erlangt haben, sind folgende:

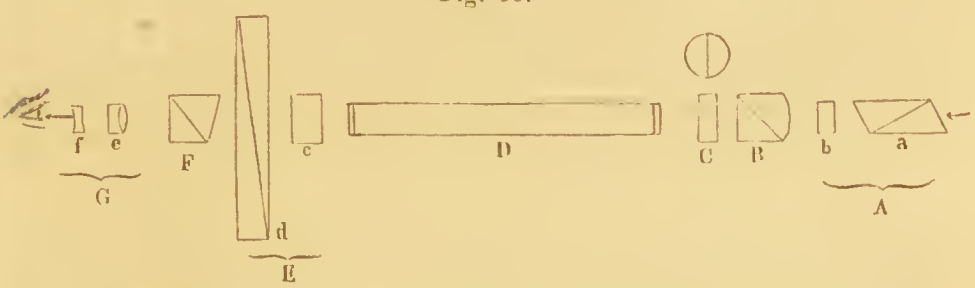
a) Soleil-Ventzke-Scheibler'sches Saccharimeter.

§. 77. Dieses sehr sinnreiche Instrument ist zuerst von dem Pariser Optiker Soleil [1]) im Jahre 1848 construirt und später von Soleil und Duboscq [2]) verbessert worden. In Deutschland erfuhr es einige Veränderungen durch Ventzke [3]), der eine andere Scala einführte, sowie durch Scheibler [4]), welcher den mechanischen Theil in mehreren Punkten vervollkommnete.

Die optische Einrichtung des Apparates gründet sich auf die von Biot ermittelte Thatsache, dass 1. wenn ein polarisirter Strahl mehrere active Schichten von entgegengesetztem Drehungsvermögen durchdringt, die Wirkungen derselben sich je nach der Dicke der Schichten ganz oder theilweise aufheben, und dass 2. die Rotationsdispersion des Rohrzuckers mit derjenigen des Quarzes übereinstimmt.

Zur Beleuchtung erfordert das Instrument weisses Tages- oder Lampenlicht. Dieses durchläuft der Reihe nach von rechts nach links folgende in Fig. 55 dargestellte optische Theile:

Fig. 55.



1. Den sogenannten Regulator oder Wiederhersteller der empfindlichen Farbe A, bestehend aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma a, und einer senkrecht zur Axe geschliffenen rechts- oder linksdrehenden Quarzplatte b.
2. Den Polarisator B, als welchen ein achromatisirtes Kalkspathprisma, Sénarmont'sches oder Quarzdoppelprisma angewandt

[1]) Soleil, Compt. rend. 24, 973; 26, 162. — [2]) Soleil und Duboscq, Compt. rend. 31, 248. — [3]) Ventzke, Erdm. Journ. f. prakt. Chem. 25, 84; 28, 111. — [4]) Scheibler, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie. Jahrgang 1870, 609.

werden kann. Sein Hauptschnitt ist vertical gestellt. Der polarisirte ausserordentliche Strahl tritt in der Axe aus, während der zur Seite gelenkte ordentliche durch ein Diaphragma abgeblendet wird. Die nach *A* gekehrte Seite des Prisma ist convex geschliffen, zum Zwecke die durchgehenden Strahlen annähernd parallel zu machen.

3. Die Quarzdoppelplatte *C*, bestehend aus zwei mit gerader Fuge aneinander stossenden Quarzplatten, von welchen die eine Rechts-, die andere Linksdrehung besitzen muss. Ihre Dicke hat entweder 3,75 oder 7,5 mm zu betragen. Beide sind in eine Messinghülse so gefasst, dass die Fuge senkrecht steht.
4. Die Flüssigkeitsröhre *D*.
5. Den sogenannten Rotationscompensator *E*. Derselbe setzt sich zusammen aus einer z. B. rechtsdrehenden Quarzplatte *c*, und zwei keilförmig geschliffenen Platten *d* von linksdrehendem Quarz, welche sich übereinander verschieben lassen, so dass ihre Gesammtdicke entweder gleich der Platte *c*, oder grösser resp. kleiner gemacht werden kann. Die Stärke der Verschiebung lässt sich an einer Scala ablesen. — Die Platte *c* kann auch linksdrehend genommen werden, dann müssen aber die beiden Keile *d* aus rechtsdrehendem Quarz bestehen.
6. Den Analysator *F*, als welchen sich ein achromatisirtes Kalkspathprisma benutzen lässt. Sein Hauptschnitt muss parallel zu demjenigen des Polarisators *B* stehen, wenn die Quarzdoppelplatte *C* 3,75 mm dick ist; anderseits gekreuzt, im Falle die letztere die Dicke von 7,5 mm besitzt.
7. Ein kleines Galiläi'sches Fernrohr *G*, aus dem Objectiv *e* und dem Ocular *f* bestehend. Das letztere ist so zu stellen, dass der Doppelquarz *C* mit seiner Fuge scharf sichtbar wird.

§. 78. Denkt man sich, um die Wirkung der einzelnen Theile zu erläutern, zunächst nur den Polarisator *B* und den Analysator *F* vorhanden, und zwar sollen die Hauptschnitte derselben parallel stehen, das Gesichtsfeld also die grösste Helligkeit zeigen. Wird nun die active Quarzdoppelplatte *C* eingeschaltet, so erfolgt durch dieselbe Drehung und Zerlegung des weissen Lichts in seine verschiedenfarbigen Strahlen, von welchen diejenigen nicht vom Analysator durchgelassen werden, deren Polarisationsebenen sich mit der des letztern kreuzen. Sind dies die gelben Strahlen, so bilden die übrigen durchgehenden eine Mischfarbe von blass blauviolettem Ton, welche bei der geringsten Veränderung der Polarisationsebene entweder in Blau oder in Roth übergeht und, wie schon §. 47 erörtert, als die empfindliche Farbe oder Uebergangsfarbe bezeichnet worden ist. Bei der festen parallelen Stellung des Polarisators und Analysators wird dieser Ton dann erscheinen, wenn die

Quarzplatten *C* eine solche Dicke haben, dass sie die gelben Strahlen nach rechts resp. links gerade um 90° drehen. Dies tritt bei einer Dicke von 3,75 mm ein, da nach Biot 1 mm Quarz das mittlere gelbe Licht um 24° ablenkt, und man somit die Proportion hat: 24 : 1 = 90 : 3,75. Würden Polarisator und Analysator gekreuzt stehen, so ist eine Drehung der gelben Strahlen um 180° nöthig, damit sie ausgelöscht werden, die Quarzplatte muss dann 7,5 mm Dicke besitzen. In der einen Hälfte des Doppelquarzes erfolgt das Erscheinen der Uebergangsfarbe durch Rechtsdrehung, in der andern durch Linksdrehung, und da sie gleiche Dicke besitzen, wird der Ton übereinstimmen. — Es soll nun der Compensator *E* eingeschaltet und die beiden Quarzkeile *d* so gehoben werden, dass ihre Dicke genau gleich ist derjenigen der Quarzplatte *c*. Da das Drehungsvermögen der beiden Theile *c* und *d* entgegengesetzt sein muss, hebt es sich vollständig auf, das Gesichtsfeld zeigt daher unverändert die empfindliche Farbe. Diese Stellung der Keile entspricht auf der Scala dem Nullpunkt. Verschiebt man nun dieselben, so tritt eine Drehung der durchgehenden farbigen Strahlen ein, und der Analysator *F* löscht jetzt diejenigen aus, deren Polarisationsebenen senkrecht zu seiner eigenen stehen. Die übrig bleibenden bilden eine andere Farbenmischung, und zwar muss diese für das durch die zwei verschiedenen Hälften des Doppelquarzes *C* hindurchgegangene Licht ungleich sein. Wird z. B. der Compensator so gestellt, dass er rechtsdrehend wirkt, so erleiden die von der rechtsdrehenden Seite des Doppelquarzes kommenden Strahlen eine Vermehrung ihrer Ablenkung, die der linksdrehenden eine Verminderung. Man erblickt daher durch den Analysator die beiden Hälften in verschiedener Färbung, in der einen muss grünes und blaues, in der andern rothes und orangefarbenes Licht vorherrschen. Diese Töne tauschen sich um, wenn der Compensator linksdrehend funetionirt. — Schaltet man endlich eine Röhre mit activer Flüssigkeit ein, nachdem zuvor der Compensator auf Null gestellt wurde, so tritt in gleicher Weise eine verschiedene Färbung der Bildhälften ein. Durch Verschieben der Quarzkeile *d* in dem Sinne, dass sie entgegengesetzt drehen wie die Substanz, lässt sich aber die Wirkung der letzteren aufheben und dies ist vollständig geschehen, wenn auf den beiden Hälften des Gesichtsfeldes wieder gleichmässig die empfindliche Farbe erscheint. Das Drehungsvermögen der Substanz kann also durch die Veränderung der Dicke der Quarzkeile *d*, resp. der Grösse ihrer Verschiebung gemessen werden. Für die Wirkung des Compensators ist es aber nöthig, dass die active Flüssigkeit eine gleich starke Dispersion der Strahlen erzeugt, wie der Quarz, welcher sie durch die entgegengesetzte Drehung wieder aufheben soll. Wie schon §. 18 erörtert, ist dies bei Rohrzucker der Fall, dagegen nicht bei anderen Substanzen, wie z. B. Cholesterin, und in diesen letzteren Fällen lässt sich, wenigstens bei starken Ablenkungen, durch den Compensator keine vollständige Gleichheit der beiden Bildhälften mehr hervorbringen. Genaue Beobachtungen giebt daher der Soleil'sche Apparat

nur bei solchen Stoffen, deren Rotationsdispersion nicht sehr von derjenigen des Quarzes abweicht.

Das Auftreten der empfindlichen Farbe erfolgt in der oben angegebenen Weise, wenn in den Apparat weisses Tageslicht fällt. Wendet man dagegen Lampenlicht an, welches die verschiedenfarbigen Strahlen in etwas anderen Verhältnissen enthält, so erscheint statt der blauvioletten Uebergangsfarbe ein röthlicher Ton, und eine ähnliche Störung würde eintreten, wenn die active Flüssigkeit selbst eine bestimmte Färbung besitzt. Es war daher nöthig, an dem Apparate noch einen weitern Theil, den sogenannten Regulator A, anzubringen, welcher zur Wiederherstellung der empfindlichen Farbe dient. Derselbe besteht aus einem drehbaren Nicol'schen Prisma a nebst Quarzplatte b, beide sind vor dem Polarisator B angebracht. Fällt das mittelst des Nicols polarisirte Licht durch die Quarzplatte, so erleidet es Rotationsdispersion, und je nach der Stellung des Nicols zu dem Prisma B wird das letztere gewisse Farbstrahlen nicht, resp. mit verminderter Intensität durchlassen. Man kann also z. B. die rothen und gelben Strahlen des Lampenlichts abschwächen, und so eine Farbenmischung in dem Doppelquarz C eintreten lassen, welche bei der hier erfolgenden Drehung die Uebergangsfarbe liefert. Da der Polarisator B die durchgehenden Strahlen auf ein und dieselbe Polarisationsebene zurückführt, so erscheinen die beiden Hälften des Doppelquarzes gleich gefärbt, der Ton lässt sich aber durch Drehen des Nicols a beliebig verändern. In ähnlicher Weise wirkt die Vorrichtung bei gefärbten Flüssigkeiten. Die Färbung dieser letzteren darf indess überhaupt nur eine schwache sein, indem sonst zuviel Licht durch Absorption verloren geht. — Die beiden erwähnten Theile des Regulators können statt an der Lichteintrittsstelle auch an dem Ocularende des Apparates angebracht werden, wie dies bei den französischen Instrumenten der Fall ist.

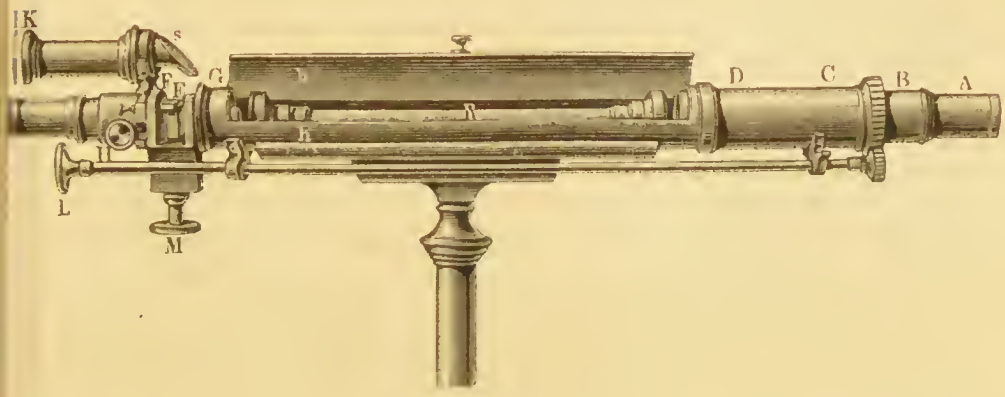
§. 79. Die äussere Construction des Soleil'schen Saccharimeters mit den von Scheibler daran angebrachten Verbesserungen ist aus Fig. 56 ersichtlich, welche die Form der von Berliner Optikern[1]) verfertigten Instrumente darstellt.

Auf einem Messingstativ befindet sich horizontal drehbar die geschwärzte Metallrinne hh, welche zum Einlegen der Flüssigkeitsröhre R dient und deren oberer Theil einen Deckel bildet. Dieser wird bei den Beobachtungen behufs Abhaltung äussern Lichts geschlossen. Das der Lichtquelle zugekehrte (in der Zeichnung rechte) Ende der Rinne geht in eine Messingröhre über, welche bei D die Doppelquarzplatte, bei C den Polarisator in sich schliesst. In die Röhre ist die drehbare Hülse AB eingeschliffen, enthaltend den Regulator, dessen Nicol in dem Theil A,

[1]) Bezugsquellen: Schmidt & Haensch. Berlin, Stallschreiberstr. 4. — Dr. Steeg und Reuter. Homburg v. d. H.

die Quarzplatte bei *B* sich befindet. Die Drehung der Hülse wird durch Zahnrad und Trieb vermittelt, welch letzterer durch eine Stange mit dem Knopfe *L* in Verbindung steht. In dem Ocularthcil des Apparates liegt zunächst bei *G* die feste Quarzplatte des Compensators und bei *EF* die beiden Quarzkeile. Jeder derselben ist mit einem spitzen Keil von Glas so verbunden, dass eine planparallele Platte entsteht, welche in ein Messingrähmchen gefasst wird. Der eine Rahmen ist fest angebracht,

Fig. 56.



der andere dagegen horizontal verschiebbar, und zu diesem Zwecke besitzt er unten eine seitliche Zahnstange, in welche ein mittelst des Knopfes *M* drehbarer Trieb eingreift. Auf der obern Kante der Fassung des beweglichen Quarzkeils befindet sich die Scala, auf dem festen Rahmen ein Nonius. Zum Ablesen des letztern dient ein schief stehender Spiegel s, welcher das Bild der Theilstriche in die mit einer Loupe versehene Röhre *K* wirft. Das Stück *III* enthält den Analysator und die Fernrohrlinsen, von welchen das Ocular sich verschieben lässt. In der Zeichnung ist bei *H* eine Schraube sichtlich, welche erlaubt, den Analysator zu drehen und in die richtige Stellung zu dem festen Polarisator zu bringen. Diese Bewegung wird nur vom Mechaniker bei der Justirung des Instrumentes gebraucht, oder wenn dasselbe in Unordnung gekommen ist, d. h. bei keiner Stellung des beweglichen Quarzkeils Gleichfarbigkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes eintritt. In diesem Falle muss das Polarisator- oder Analysatorprisma sich verschoben haben. Um den Apparat wieder in Stand zu setzen, entfernt man die beiden Quarzkeile, sowie die feste Platte des Compensators, und dreht an der Schraube *H* so lange, bis Farbenübereinstimmung des Bildes hergestellt ist. Eine in der Zeichnung nicht sichtbare Schraube befindet sich ferner an dem Quarzkeilrahmen, welcher die Scala trägt, und dient, um die letztere etwas verschieben zu können. Man macht hiervon bei der Einstellung des Nullpunktes Gebrauch. Was schliesslich die Länge der Flüssigkeitsröhren betrifft, so sind die Apparate gewöhnlich für solche von 2 dem

eingerichtet, doch werden auch Saccharimeter für 4 und 6 Decimeter-Röhren angefertigt, welche zur Untersuchung schwach zuckerhaltiger Lösungen dienen.

§. 80. Zum Gebrauche des Saccharimeters wird dasselbe gegen eine Gas- oder Petroleumlampe gerichtet, deren Flamme von einem Blechkamin mit seitlicher Oeffnung umgeben ist. Siehe Fig. 25, S. 97. Um das zugewandte Nicol'sche Prisma vor Einwirkung der Hitze zu bewahren, muss die Lampe in einem Abstand von mindestens 5 cm aufgestellt werden. Die auszuführenden Manipulationen sind sodann nacheinander folgende:

1. Man legt eine leere oder mit Wasser gefüllte Röhre in den Apparat, und stellt zunächst das Ocular des Fernrohrs so ein, dass die runde Doppelplatte mit ihrer senkrechten Trennungslinie deutlich erscheint. Ferner wird der bewegliche Quarzkeil mittelst des Knopfes *M*, Fig. 56, verschoben, bis annähernd Gleichfarbigkeit der beiden Bildhälften eingetreten ist.

2. Durch Drehen des an der seitlichen Stange befindlichen Knopfes *L* sucht man den Regulator auf die empfindliche Farbe einzustellen, d. h. auf diejenige, bei welcher eine kleine Hin- und Herbewegung des Quarzkeils die deutlichste Farbenverschiedenheit der zwei Halbkreisflächen erkennen lässt. Man wird finden, dass, wenn dem Bilde z. B. eine tiefblaue oder tiefrothe Färbung gegeben wird, es einer viel stärkern Verschiebung des Quarzkeils bedarf, um Ungleichfarbigkeit zu erzeugen, als wenn die Einstellung auf helles Violett geschieht. Für die meisten Augen ist die empfindlichste Stellung des Regulators diejenige, bei der die Farbe des Gesichtsfeldes sich am meisten dem Weiss nähert. Eine sehr geringe Bewegung des Quarzkeils bewirkt dann, dass die eine Bildhälfte sich schwach grünlich, die andere fleischroth färbt, welche Töne bei stärkerer Drehung des Knopfes *M* in Grün und Orangeroth übergehen. Bei dieser Lage des Regulators wird nicht genau die gewöhnliche sogenannte empfindliche Farbe (rothviolett) erzeugt, d. h. diejenige, bei welcher die gelben Strahlen möglichst ausgeschlossen sind; man lässt vielmehr etwas gelbes Licht zu, wodurch der grüne und orangefarbene Ton entsteht. Es ist im Uebrigen gleich, welche Farbe man zu den Beobachtungen wählt.

3. Hat man sich über die empfindliche Farbe entschieden, so wird der Quarzkeil auf möglichste Gleichheit der Bildhälften geschoben und die Stellung desselben an der Theilung abgelesen. Indem man dies mehrmals wiederholt und das Mittel nimmt, ergiebt sich der Nullpunkt des Instruments. Im Falle derselbe nicht mit dem Nullstrich der Scala übereinstimmt, lässt sich die letztere mittelst der §. 79 erwähnten, an der Messingfassung des Keils sitzenden Schraube etwas verschieben. Die Lage des Nullpunktes muss von Zeit zu Zeit neu bestimmt werden. Für verschiedene Augen ist dieselbe übrigens oft erheblich abweichend.

4. Wird nun die mit Rohrzuckerlösung gefüllte Röhre eingelegt, so tritt die Farbenverschiedenheit der zwei Bildhälften auf, und man bringt dieselbe zum Verschwinden, indem man den Quarzkeil in der Richtung verschiebt, dass sich der 100 Punkt der Scala gegen den Nullstrich des festen Nonius zu bewegt. War die Lösung vollkommen farblos, so hat man an dem Regulator, d. h. der Schraube *L*, Fig. 56, nichts zu ändern; besitzt dieselbe aber, wie es häufig der Fall ist, eine gelbliche Farbe, so muss der Regulator um einen kleinen Betrag nach rechts oder links gedreht werden, bis wieder möglichst derselbe Ton erscheint, welchen man bei der Bestimmung des Nullpunktes innegehalten hatte. Schliesslich wird durch mehrmalige Einstellung des Quarzkeils auf Farbengleichheit die Ablenkung genau ermittelt. Bei einiger Uebung wird man es leicht dahin bringen, dass die Beobachtungen nicht mehr als höchstens etwa 0,4 Scalentheile von einander abweichen, vorausgesetzt, dass das Instrument gut construirt ist. Erhält man grössere Differenzen, wie es bei gefärbten Flüssigkeiten vorkommt, so muss die Zahl der Einstellungen vermehrt werden. In der Regel genügen fünf, um das Mittel auf $\pm$ 0,1 sicher zu erhalten. — Für Farbenblinde ist der Apparat nicht geeignet.

§. 81. Die Scala des Saccharimeters wird nach dem Vorschlage von Ventzke dadurch bestimmt, dass man eine Lösung von reinem Zucker in Wasser, welche bei der Temperatur 17,5° das specifische Gewicht 1,1 besitzen soll, in einer Röhre von 2 dem Länge in den Apparat einlegt, und den Punkt der beobachteten Ablenkung mit 100 bezeichnet. Eine Lösung von der obigen Dichte enthält in 100 cbem genau 26,048 g Zucker, man kann dieselbe daher bequemer durch Abwägen darstellen. Der Abstand vom 100 Punkt bis zum Nullpunkt wird in 100 gleiche Grade getheilt, und diese Theilung auf der andern Seite des Nullpunktes noch um eine Anzahl (30 bis 40) Striche weiter geführt. Da der Rohrzucker eine rechtsdrehende Substanz ist, so entsprechen demnach diese letzteren Grade Linksdrehungen; sie werden mit — bezeichnet.

Unter der Voraussetzung, dass die Ablenkungen sich genau proportional den Concentrationen verhalten, entspricht somit jeder Theilstrich der Ventzke'schen Scala einer Zuckermenge von 0,26048 g in 100 cbem Lösung (oder 2,6048 g in 1 l). Die quantitative Bestimmung des Zuckers ist hiernach folgende:

Die Concentration, d. h. die Anzahl Gramme Zucker in 100 cbem irgend einer Lösung ergiebt sich, indem man die letztere im 2 Decimeterrohr in den Apparat bringt, und die an der Scala abgelesene Ablenkung mit 0,26048 multiplicirt. — (Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Lösung nicht über 26,048 g Zucker in 100 cbem enthält, oder es müsste dann die Scala des Instruments über den 100 Punkt hinaus fortgeführt sein.)

Soll der Procentgehalt, d. h. die Anzahl Gramme Zucker in 100 g Lösung gefunden werden, so wiegt man von der letztern 26,048 g

ab, verdünnt in einem Messkölbchen auf 100 cbcm, und bestimmt die Ablenkung dieser Flüssigkeit mit Hülfe des 2 Decimeterrohres. Dann giebt der gefundene Scalentheil unmittelbar den Procentgehalt der ursprünglichen Lösung an.

In derselben Weise ist zu verfahren, wenn es sich um die Untersuchung fester zuckerhaltiger Substanzen, z. B. Rohzucker, handelt. Es werden davon 26,048 g abgewogen, in Wasser gelöst, auf 100 cbcm verdünnt, und im 2 dm Rohr polarisirt. Oder man löst 13,024 g zu 50 cbcm. Die beobachtete Ablenkung drückt die Gewichtsprocente reinen Zuckers in der Substanz aus.

Hätte man statt 26,048 g irgend eine andere Gewichtsmenge P flüssiger oder fester zuckerhaltiger Substanz in 100 cbcm Lösung übergeführt, und im 2 Decimeterrohr die Ablenkung von a Graden erhalten, so ist der Procentgehalt:

$$x = \frac{26{,}048 \,.\, a}{P}.$$

Bei den Zuckerlösungen lässt sich der Procentgehalt auch aus der durch directes Polarisiren bestimmten Concentration berechnen, wenn man ausserdem noch das specifische Gewicht, d. h. das Gewicht von 100 cbcm ermittelt.

Wenn an Stelle des 2 Decimeterrohrs ein solches von 1 dm Länge benutzt wird, so sind selbstverständlich die gefundenen Scalenablesungen zu verdoppeln, oder z. B. bei Anwendung eines 4 Decimeterrohres zu halbiren.

Ueber die Herstellung der Zuckerlösungen siehe §. 92.

Die ursprüngliche Methode Ventzke's bestand darin, von der zu untersuchenden zuckerhaltigen Substanz eine Lösung vom specifischen Gewicht 1,1 unter Benutzung eines Aräometers anzufertigen, und diese im 2 Decimeterrohr zu prüfen. Die gefundene Ablenkung giebt dann direct die Gewichtsprocente Zucker in der Trockensubstanz an. Dieses Verfahren, welches darauf berechnet war, die Anwendung einer Wage zu umgehen, ist indess ungenau, da die z. B. in den Rohzuckern enthaltenen Salze immer ein anderes specifisches Gewicht besitzen, als der Zucker selbst. Man hat es daher verlassen, das unbequeme Normalgewicht von 26,048 g ist aber geblieben. Dasselbe würde zweckmässig durch ein einfacheres z. B. 20 g ersetzt werden, wobei allerdings eine Umrechnung der zum Ventzke'schen Instrumente gehörigen Tabellen erfolgen müsste.

§. 82. Correction der Saccharimeter-Ablesungen bezüglich der nicht strengen Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration. Wie die §. 37 mitgetheilten Versuche von Schmitz und Tollens ergeben haben, ist das specifische Drehungsvermögen des Zuckers in verschieden concentrirten Lösungen nicht constant, sondern es nimmt dasselbe um so mehr zu, je geringer die Concentration ist. Wenn der Punkt 100 am Saccharimeter mittelst einer Zuckerlösung

mit 26,048 g in 100 cbcm festgestellt worden ist, so wird demgemäss z. B. der Punkt 50 nicht genau durch eine Lösung mit 13,024 g erreicht werden, sondern durch eine solche, welche einen etwas niedrigern Zuckergehalt besitzt. Es tritt daher die Nothwendigkeit auf, die Angaben des Instrumentes wenigstens bei genauen Bestimmungen einer Correction zu unterwerfen.

Schmitz [1]) hat diese Correctionen berechnet und zwar mit Zugrundelegung folgender Beobachtungen:

Lösung Nr.	Concentration c	$[\alpha]_D$ beobachtet	$[\alpha]_D$ berechnet	Differenz
I.	27,6407	66,328°	66,308	— 0,020
II.	18,1751	66,375	66,388	+ 0,013
III.	10,3994	66,460	66,453	— 0,007
IV.	5,0955	66,495	66,498	+ 0,003

Die Vermehrung der specifischen Drehung bei abnehmender Concentration lässt sich nach diesen Versuchen durch folgende Interpolationsformel ausdrücken, welche die in der Tabelle angegebenen berechneten Werthe liefert:

$$[\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}0084153\, c.$$

Bezeichnet nun $[\alpha]_n$ die aus der obigen Formel berechnete specifische Drehung, welche der Normallösung mit 26,048 g Zucker in 100 cbcm zukommt, und $[\alpha]_c$ diejenige für eine Flüssigkeit von geringerer Concentration c, so giebt $\frac{[\alpha]_c}{[\alpha]_n}$ das Verhältniss an, um welches die Concentrationen sowie die Procentgehalte zu gross erscheinen, wenn man dieselben den Ablenkungen proportional setzt. Um die richtigen Werthe zu erhalten, müssen die letzteren durch den genannten Quotienten dividirt werden. Diese Rechnung ist in der folgenden Tabelle ausgeführt, in welcher bedeutet:

Col. 1. N die Grade der Saccharimeterscala von 10 zu 10.

„ 2. c die denselben proportional gesetzte Anzahl Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung.

„ 3. $[\alpha]_n$ und $[\alpha]_c$ die den vorhergehenden Concentrationen (26,048 und c) entsprechenden specifischen Drehungen des Zuckers nach der Interpolationsformel berechnet.

„ 4. $\frac{[\alpha]_c}{[\alpha]_n} = Q$, das Verhältniss der specifischen Drehungen.

„ 5. $\frac{c}{Q}$, die corrigirte Anzahl Gramme Zucker in 100 cbcm.

[1]) Schmitz, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1878, 63.

Col. 6. $c - \frac{c}{Q}$, die Differenz zwischen den als proportional den Scalengraden angenommenen Concentrationen und den corigirten Werthen.

„ 7. $\frac{N}{Q}$ oder $\frac{100 \,.\, c}{26{,}048\, Q}$, die corrigirten Scalengrade, d. h. die corrigirten Procente Zucker, wenn 26,048 g Substanz zu 100 cbcm gelöst werden.

„ 8. $N - \frac{N}{Q}$, die Differenzen zwischen den corrigirten und nicht corrigirten Procenten.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
N	c	$[\alpha]$	$\frac{[\alpha]_c}{[\alpha]_n} = Q$	$\frac{c}{Q}$	$c - \frac{c}{Q}$	$\frac{N}{Q}$	$N - \frac{N}{Q}$
100	26,048	$[\alpha]_n = 66{,}322^0$	1,00000	26,048	0,000	100	0,000
90	23,443	$[\alpha]_c = 66{,}344$	1,00035	23,435	0,008	89,969	0,031
80	20,838	„ 66,366	1,00070	20,824	0,014	79,945	0,055
70	18,234	„ 66,388	1,00101	18,216	0,018	69,930	0,070
60	15,629	„ 66,409	1,00132	15,608	0,021	59,920	0,080
50	13,024	„ 66,431	1,00165	13,003	0,021	49,917	0,083
40	10,419	„ 66,453	1,00198	10,398	0,021	39,921	0,079
30	7,814	„ 66,475	1,00232	7,796	0,018	29,930	0,070
20	5,210	„ 66,497	1,00265	5,196	0,014	19,947	0,053
10	2,605	„ 66,519	1,00297	2,597	0,008	9,970	0,030

Da die beiden Endpunkte 0^0 und 100^0 der Scala, resp. die Concentrationen 0 und 26,048 g als feststehend gegeben sind, so werden die Abweichungen zwischen den corrigirten und nicht corrigirten Werthen um so grösser werden, je mehr man sich von diesen Punkten entfernt, und das Maximum der Differenz muss in der Mitte auftreten. Dies ist aus Col. 6 und 8 ersichtlich.

Der Umstand, dass die obige Formel für die specifische Drehung sich auf den Strahl D bezieht, beim Soleil-Scheibler'schen Apparat aber die Uebergangsfarbe der Beobachtung zu Grunde liegt, hat keinen Einfluss, da das Verhältniss $\frac{[\alpha]_c}{[\alpha]_n}$ für alle Strahlen dasselbe bleibt.

Da die Differenzen zwischen den corrigirten und nicht corrigirten Werthen bei den mittleren Concentrationen nicht unerheblich sind, so hat Schmitz die Correctionen für alle einzelnen Saccharimetergrade berechnet und die folgende Tabelle geliefert:

Abgelesene Saccharimetergrade	Corrigirte Procente	Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung		
		nicht corrigirt	corrigirt	Differenz
1	1,00	0,261	0,260	0,001
2	1,99	0,521	0,519	0,002
3	2,99	0,781	0,779	0,002
4	3,99	1,042	1,039	0,003
5	4,98	1,302	1,298	0,004
6	5,98	1,563	1,558	0,005
7	6,98	1,823	1,817	0,006
8	7,98	2,084	2,078	0,006
9	8,97	2,344	2,337	0,007
10	9,97	2,605	2,597	0,008
11	10,97	2,865	2,857	0,008
12	11,97	3,126	3,117	0,009
13	12,96	3,386	3,376	0,010
14	13,96	3,647	3,637	0,010
15	14,96	3,907	3,896	0,011
16	15,96	4,168	4,156	0,012
17	16,95	4,428	4,416	0,012
18	17,95	4,689	4,676	0,013
19	18,95	4,949	4,936	0,013
20	19,95	5,210	5,196	0,014
21	20,95	5,470	5,456	0,014
22	21,94	5,731	5,716	0,015
23	22,94	5,991	5,976	0,015
24	23,94	6,252	6,236	0,016
25	24,94	6,512	6,496	0,016
26	25,94	6,773	6,756	0,017
27	26,94	7,033	7,016	0,017
28	27,93	7,293	7,276	0,017
29	28,93	7,554	7,536	0,018
30	29,93	7,814	7,796	0,018
31	30,93	8,075	8,056	0,019
32	31,93	8,335	8,316	0,019
33	32,93	8,596	8,577	0,019
34	33,93	8,856	8,837	0,019
35	34,92	9,117	9,097	0,020

Abgelesene Saccharimetergrade	Corrigirte Procente	Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung		
		nicht corrigirt	corrigirt	Differenz
36	35,92	9,377	9,357	0,020
37	36,92	9,638	9,618	0,020
38	37,92	9,898	9,878	0,020
39	38,92	10,159	10,138	0,021
40	39,92	10,419	10,398	0,021
41	40,92	10,680	10,659	0,021
42	41,92	10,940	10,919	0,021
43	42,92	11,201	11,180	0,021
44	43,92	11,461	11,440	0,021
45	44,92	11,722	11,701	0,021
46	45,92	11,982	11,961	0,021
47	46,92	12,243	12,222	0,021
48	47,92	12,503	12,482	0,021
49	48,92	12,764	12,743	0,021
50	49,92	13,024	13,003	0,021
51	50,92	13,285	13,264	0,021
52	51,92	13,545	13,524	0,021
53	52,92	13,805	13,784	0,021
54	53,92	14,066	14,044	0,022
55	54,92	14,326	14,305	0,021
56	55,92	14,587	14,566	0,021
57	56,92	14,847	14,826	0,021
58	57,92	15,108	15,087	0,021
59	58,92	15,368	15,347	0,021
60	59,92	15,629	15,608	0,021
61	60,92	15,889	15,868	0,021
62	61,92	16,150	16,130	0,020
63	62,92	16,410	16,390	0,020
64	63,92	16,671	16,651	0,020
65	64,92	16,931	16,912	0,019
66	65,93	17,192	17,173	0,019
67	66,93	17,452	17,433	0,019
68	67,93	17,713	17,694	0,019
69	68,93	17,973	17,954	0,019
70	69,93	18,234	18,216	0,018

Abgelesene Saccharimetergrade	Corrigirte Procente	Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung		
		nicht corrigirt	corrigirt	Differenz
71	70,93	18,494	18,476	0,018
72	71,93	18,755	18,738	0,017
73	72,93	19,015	18,998	0,017
74	73,94	19,276	19,259	0,017
75	74,94	19,536	19,519	0,017
76	75,94	19,797	19,781	0,016
77	76,94	20,057	20,042	0,015
78	77,94	20,317	20,302	0,015
79	78,94	20,578	20,564	0,014
80	79,95	20,838	20,824	0,014
81	80,95	21,099	21,085	0,014
82	81,95	21,359	21,346	0,013
83	82,95	21,620	21,608	0,012
84	83,95	21,880	21,868	0,012
85	84,96	22,141	22,130	0,011
86	85,96	22,401	22,391	0,010
87	86,96	22,662	22,652	0,010
88	87,96	22,922	22,912	0,010
89	88,97	23,183	23,174	0,009
90	89,97	23,443	23,435	0,008
91	90,97	23,704	23,696	0,008
92	91,98	23,964	23,957	0,007
93	92,98	24,225	24,219	0,006
94	93,98	24,485	24,480	0,005
95	94,98	24,746	24,742	0,004
96	95,98	25,006	25,002	0,004
97	96,99	25,267	25,265	0,002
98	97,99	25,527	25,525	0,002
99	98,99	25,788	25,787	0,001
100	100,00	26,048	26,048	0,000

Wie man aus der Vergleichung der Col. 1 und 2 sieht, unterscheiden sich die corrigirten Procente von den am Instrumente abgelesenen zwischen den Theilstrichen 17 bis 84 um 0,05 bis 0,08. Es ist also, wenn man sich auf die Angabe von zehntel Procenten beschränkt, innerhalb dieser Grenzen von dem direct gefundenen Resultat 0,1 Proc. ab-

zuziehen. Bei schwachen Ablenkungen bis 16 Graden, sowie bei starken von 85 bis 100°, wie sie bei der Untersuchung von Rohzuckern und raffinirten Producten auftreten, fällt die Correction ausser Betracht.

§. 83. Sollen die Angaben der Ventzke'schen Scala in Kreisgrade umgerechnet werden, wie es erforderlich ist, wenn man mittelst des Instrumentes die specifische Drehung einer Substanz bestimmen will, so kann dies mit Zugrundelegung der in §. 82 angeführten Formel $[\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}0084153\ c$ geschehen. Für die Concentration $c = 26{,}048$ ergiebt sich $[\alpha]_D = 66{,}322$, und bestimmt man hieraus den Drehungswinkel, welchen eine solche Lösung in einer Röhre von 2 dm Länge geben muss, nach der Gleichung: $\frac{\alpha \,.\, 100}{2 \,.\, 26{,}048} = 66{,}322$, so resultirt $\alpha_D = 34{,}55°$. Die Lösung mit 26,048 g Zucker in 100 ebcm, welche an der Ventzke'schen Scala das mittlere gelbe Licht (Strahl *j*) um 100 Theilstriche ablenkt, würde also in einem Apparate mit Kreistheilung und bei Anwendung von Natriumlicht (Strahl *D*) eine Drehung von 34,55° hervorbringen. Somit ist:

1° Ventzke (Strahl *j*) = 0,3455 Kreisgraden (Strahl *D*).

Unter der Voraussetzung, dass die Rotationsdispersion der Substanz mit derjenigen des Quarzes übereinstimmt, würde, da bei diesem nach §. 18 die Drehungen für die Strahlen *D* und *j* sich wie 1 : 1,1306 verhalten, ferner sein:

1° Ventzke (Strahl *j*) = 0,3906 Kreisgraden (Strahl *j*).

Eine andere Berechnungsweise der obigen Verhältnisse ergiebt sich durch Vermittelung der in §. 18 S. 43 angeführten Beobachtung, dass eine Quarzplatte von 1 mm Dicke den Strahl *D* um 21,67, den Strahl *j* um 24,5 Kreisgrade ablenkt. In der nachfolgend §. 91 gegebenen Tabelle sind die Drehungswinkel des Strahles *D* für Zuckerlösungen verschiedener Concentration bei Anwendung eines 2 Decimeterrohres angegeben und man findet aus derselben durch Interpolation, dass ein Drehungswinkel von 21,67° durch eine Lösung hervorgebracht werden muss, welche in 100 ebcm 16,302 g Zucker enthält. Diese Concentration entspricht aber, wie sich aus der vorhergehenden Tabelle §. 82 berechnen lässt, einer Ablenkung von 62,662 Theilstrichen der Ventzke'schen Scala, und durch die letztere Zahl sind die Winkel 21,67 und 24,5° zu dividiren, um die Werthe für 1° Ventzke zu erhalten. Man findet:

1° Ventzke (Strahl *j*) = 0,3458 Kreisgraden (Strahl *D*)
1° Ventzke (Strahl *j*) = 0,3910 Kreisgraden (Strahl *j*),

welche Zahlen fast vollständig mit den früheren übereinstimmen.

§. 84. Fehler des Saccharimeters und Correction derselben. Bei jedem neu angeschafften Instrument ist vor dem Gebrauch die Rich-

tigkeit der Scala zu prüfen. Gesetzt man habe zunächst den Nullpunkt sorgfältig bestimmt, und denselben durch die Correctionsschraube mit dem Nullstrich der Theilung in Uebereinstimmung gebracht, so wird nun bei Einschaltung einer Lösung von 26,048 g reinem Zucker zu 100 cbcm im 2 Decimeterrohr sich genau die Ablenkung 100 ergeben müssen.

Der zur Anstellung dieses Versuchs nöthige reine Zucker muss besonders dargestellt werden. Die beste Raffinade enthält noch 0,1 bis 0,2 Proc. unorganische Bestandtheile etc., und polarisirt bloss 99,8 bis 99,9. Im Candiszucker kommt häufig Invertzucker vor, wie sich aus dem Reductionsvermögen desselben für Fehling'sche Kupferlösung ergiebt; er liefert dann ebenfalls eine zu kleine Ablenkung. Um ein reines Präparat zu erhalten, krystallisirt man Candiszucker mehrmals aus etwa 85 procentigem Alkohol um. Oder man löst 1 Theil desselben in $^1/_2$ Theil Wasser unter Erwärmen auf, filtrirt die heisse Flüssigkeit in eine Porzellanschale, setzt 2 Theile absoluten Alkohol zu und lässt unter häufigem Umrühren erkalten. Der hierbei als Krystallmehl sich abscheidende Zucker wird auf Filter gebracht, erst mit verdünntem, dann starkem Alkohol ausgewaschen und zuletzt bei ungefähr 60^0 getrocknet. Das so dargestellte Product besitzt bloss noch einen Aschengehalt von etwa 0,005 Proc., auf Fehling'sche Lösung darf es nicht einwirken.

Im Falle die Lösung mit 26,048 g reinem Zucker nicht die Ablenkung 100 giebt und also sämmtliche Grade der Scala entweder zu gross oder zu klein sind, so lässt sich ein solches Instrument nur dann gebrauchen, wenn man die für dasselbe passende Normalzuckermenge ermittelt. Gesetzt die Lösung mit der Concentration 26,048 g hätte die Einstellung 100,3 ergeben, so wird die Zuckermenge, welche die Ablenkung 100 ergeben muss, aus der Proportion folgen:

$$100{,}3^0 : 26{,}048 = 100^0 : x$$
$$x = 25{,}970.$$

Das zu allen Versuchen abzuwägende Normalgewicht wäre also für den betreffenden Apparat statt 26,048 bloss 25,970 g, und 1 Grad der 100 theiligen Scala würde 0,2597 g Zucker in 100 cbcm Lösung anzeigen. Man kann so mit einem derartigen Instrumente auch richtige Resultate erhalten, allein es bietet die Unbequemlichkeit, dass alle auf die Zahl 26,048 sich beziehenden Tabellen nicht mehr zu demselben passen und verändert werden müssen.

Hat sich der 100 Punkt als richtig erwiesen, so sind nun noch einige andere Stellen der als genau gleichgradig vorausgesetzten Scala zu prüfen. Unter Benutzung der §. 82 S. 159 gegebenen Schmitz'schen Tabelle wendet man z. B. Lösungen mit 19,519 — 13,003 — 6,496 g reinem Zucker in 100 cbcm an, wobei sich im 2 Decimeterrohr die Ablenkungen 75^0, 50^0, 25^0 ergeben müssen. Sollten in Betracht fallende Abweichungen vorkommen, so wird es dann erforderlich, für eine ganze Anzahl

Lösungen von bekanntem Gehalt die Polarisationen zu ermitteln und daraus eine Correctionstabelle für das betreffende Instrument abzuleiten. Am besten geschieht dies auf graphischem Wege.

Differenzen der obigen Art treten ein, wenn die vier Flächen der beiden Quarzkeile des Compensators nicht sorgfältig eben geschliffen sind, indem dann beim Verschieben die Veränderungen in der Gesammtdicke der Keile nicht proportional der Ablesung an der Scala sein werden. Scheibler[1]) hat ein Verfahren angegeben, durch welches wenigstens bei starken, über 80° liegenden Drehungen dieser häufig auftretende Fehler compensirt werden kann, und zwar besteht dasselbe in der Ausführung der sogenannten doppelten Polarisation für den 100 Punkt des Saccharimeters.

Nach dieser Methode, welche hauptsächlich bei Untersuchung der Rohzucker Anwendung findet, werden von der Probe 26,048 g zu 100 ccm, oder wie es meist geschieht, bloss 13,024 g zu 50 ccm gelöst, und zunächst die Polarisation im 2 Decimeterrohr in gewöhnlicher Weise vorgenommen. Gesetzt man hätte z. B. 94,2 Grade, d. h. also Procente Zucker gefunden, so wird dieses Resultat richtig sein, wenn die Quarzkeile an der Stelle, welche diesen Graden entspricht, keinen Fehler in ihrer Dicke besitzen. Um dies zu prüfen, berechnet man, welche Concentration nöthig ist, um eine Ablenkung von 100° hervorzubringen, und zwar nach der Proportion:

$$94{,}2^0 : 13{,}024 = 100^0 : x$$
$$x = 13{,}826.$$

Man stellt nun eine Lösung von 13,826 g des zu prüfenden Zuckers im 50 ccm Kölbchen dar und polarisirt nochmals im 2 Decimeterrohr. Ergiebt sich jetzt genau die Ablenkung 100, so war das beim ersten Versuch gefundene Resultat von 94,2 Proc. richtig.

Giebt die zweite Polarisation nicht genau 100, sondern eine andere Ablenkung, z. B. 99,6, so muss das Resultat des ersten Versuchs mit einem Fehler behaftet sein. Es lässt sich dann aber die richtige Procentmenge Zucker leicht berechnen, indem sie in folgendem Verhältnisse stehen muss:

$$13{,}826 : 99{,}6 = 13{,}024 : x$$
$$x = 93{,}8.$$

Der wahre Zuckergehalt ist daher 93,8 Proc. und die erste Polarisation (94,2) war um 0,4 zu hoch.

Hätte man beim zweiten Versuch z. B. die Ablenkung 100,2 erhalten, so würde nach der Proportion:

$$13{,}826 : 100{,}2 = 13{,}024 : x$$

die richtige Zuckermenge $x = 94{,}4$ Proc. sein.

---

[1]) Scheibler, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1870, 212; 1871, 318.

Auf diese Weise lassen sich die Fehler der Quarzkeile umgehen, und da die zweite Polarisation immer in der Nähe des vorher als richtig controlirten 100 Punktes geschieht, wird in den Angaben verschiedener Instrumente eine Uebereinstimmung von $\pm$ 0,1 Proc. erreicht, während beim gewöhnlichen Verfahren die Differenzen viel grösser sein können. Was die nicht genaue Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration betrifft, so hat diese, wie §. 82 bemerkt, bei Procentmengen über 84, um die es sich immer bei den Rohzuckern handelt, keinen nennenswerthen Einfluss. Dagegen würde sie in Betracht kommen, wenn es sich um mittlere Ablenkungen von etwa 30 bis 70 Graden handelt, in diesen Fällen kann dann die Methode der 100 Polarisation keine ganz richtigen Resultate mehr geben.

Uebrigens lässt sich aus dem Vorstehenden ersehen, dass die Quarzkeilcompensation bei den Polarisationsapparaten erhebliche Schwierigkeiten bieten kann. Fehler und Correctionen, wie die genannten, treten bei den Instrumenten mit drehendem Nicol (Wild, Laurent) nicht auf, und es gewähren diese letzteren im Allgemeinen grössere Sicherheit [1]).

Ueber die Prüfung der richtigen Länge der Polarisationsröhren siehe §. 66. — Einfluss der Deckgläschen, §. 64.

§. 85. Einfluss der Temperatur auf die Angaben des Saccharimeters. Als Normaltemperatur wird bei der Feststellung des 100 Punktes 17,5° angenommen. Die Röhren der Saccharimeter besitzen gewöhnlich keine Wasserbadhülle, sondern liegen frei in der Luft, und sind daher der wechselnden Zimmertemperatur ausgesetzt. Wie Versuche von Tuchschmid [2]) gezeigt haben, wird das specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers an und für sich durch die Wärme nicht beeinflusst, wohl aber erleidet die direct beobachtete Ablenkung Veränderungen. Steigt z. B. die Temperatur, so nimmt die Röhrenlänge zu, anderseits aber die Dichte der Zuckerlösung in Folge ihrer Volumvergrösserung ab. Die erstere Ursache bedingt eine Vermehrung der Ablenkung, die zweite stärker wirkende dagegen eine Verminderung. Mategczek [3]) hat mit Zugrundelegung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases (§. 66) und den Versuchen von Gerlach [4]) über die Dichte der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen die betreffenden Veränderungen berechnet. Er giebt für die Ventzke'sche Scala eine Tabelle, welche nachstehend in abgekürzter Form folgt:

---

[1]) Von den Optikern Schmidt & Haensch in Berlin werden neuerdings Halbschattenapparate mit Quarzkeilcompensation verfertigt, welche eine Ventzke'sche Scala besitzen. Diese Instrumente gestatten eine erheblich genauere Einstellung als diejenigen mit farbengebender Quarzdoppelplatte (die Abweichungen betragen höchstens 0,1 Theilstrich), und sie sind auch für Farbenblinde brauchbar. — [2]) Tuchschmid, Journ. f. prakt. Chem. Neue Folge. 2, 235. — [3]) Mategczek, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind., 1875, 877. — [4]) Gerlach, ebendaselbst, 1862, 283.

Temperatur	Wirkliche Polarisation der bei 17,5° bereiteten Normallösung	1 Grad entspricht Grammen Zucker in 100 cbcm Lösung
10°	100,17	0,26004
11	100,14	0,26010
12	100,12	0,26016
13	100,10	0,26022
14	100,08	0,26028
15	100,05	0,26034
16	100,03	0,26039
17	100,01	0,26045
17,5	100,00	0,26048
18	99,99	0,26051
19	99,96	0,26057
20	99,94	0,26064
21	99,91	0,26071
22	99,88	0,26078
23	99,85	0,26086
24	99,83	0,26093
25	99,80	0,26100
26	99,77	0,26108
27	99,74	0,26116
28	99,71	0,26124
29	99,68	0,26132
30	99,65	0,26139

Zeigt also ein Thermometer, welches man nach Beendigung der Polarisation in die noch im Rohr befindliche Flüssigkeit eintaucht, z. B. die Temperatur 20°, so wäre zur Berechnung des Zuckergehaltes nicht die Constante 0,26048, sondern 0,26064 anzuwenden.

b) Soleil-Duboscq'sches Saccharimeter.

§. 86. Das ursprüngliche Soleil'sche Instrument, wie es in Frankreich gebräuchlich ist und namentlich von der optischen Werkstätte von J. Duboscq in Paris angefertigt wird, unterscheidet sich von dem vorhergehenden im Wesentlichen nur durch eine andere Scala. Dieselbe

wird auf die Weise bestimmt, dass man die Ablenkung, welche eine in den Apparat gelegte rechtsdrehende Quarzplatte von 1 mm Dicke erzeugt, als festen Punkt annimmt und den Raum zwischen diesem und dem Nullpunkte in 100 gleiche Theile theilt. Wie Versuche von Clerget [1]) ergaben, wird die nämliche Ablenkung durch eine 2 dm lange Schicht einer Zuckerlösung mit 16,471 g in 100 cbcm erzeugt. Diese Concentration ist später durch Duboseq zu 16,350 g [2]) berichtigt worden und es sind die Scalen der Apparate so construirt, dass der 100 Punkt mittelst einer Lösung von 16,350 g reinem und trocknem Candiszucker erreicht wird. Es entspricht demnach jeder Grad der Theilung 0,1635 g Zucker in 100 cbcm.

In der Construction weichen die französischen Apparate von den deutschen (Ventzke-Scheibler) dadurch ab, dass beide Quarzkeile verschiebbar sind und ferner der Regulator zur Herstellung der empfindlichen Farbe im Ocularthcil angebracht ist. Das demselben zugehörige Nicol'sche Prisma befindet sich dicht hinter der Ocularlinse des Fernrohrs, und lässt sich in der Hülse des letztern vermittelst eines ausserhalb sitzenden Messingringes theilweise um seine Axe drehen.

Beim Gebrauche des Instrumentes werden von der zu untersuchenden Substanz 16,35 g abgewogen, zu 100 cbcm gelöst und im 2 Decimeterrohr polarisirt. Die an der Scala beobachtete Ablenkung giebt dann die Gewichtsprocente Zucker an.

Im Uebrigen ist die Ausführung der Polarisationen genau dieselbe wie beim Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Saccharimeter. Um die Fehler der Quarzkeile zu vermeiden, kann auch hier die Scheibler'sche Methode der doppelten Polarisation für den 100 Punkt angewandt werden.

Will man das Soleil'sche Saccharimeter zur annähernden Bestimmung der specifischen Drehung anderer Substanzen gebrauchen und die beobachtete Ablenkung in Kreisgrade umrechnen, so hat man sich bloss zu erinnern, dass nach §. 18 eine Quarzplatte von 1 mm Dicke den Strahl D um 21,67° und das mittlere gelbe Licht um 24,5° dreht. Es ist also:

$$1^{\circ}\ \text{Soleil (Strahl } j) = 0{,}2167 \text{ Kreisgraden (Strahl } D),$$
$$1^{\circ}\ \text{Soleil (Strahl } j) = 0{,}245 \text{ Kreisgraden (Strahl } j).$$

§. 87. Die nicht genaue Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration kann selbstverständlich auch beim Soleil-Duboseq'schen Instrumente in Betracht kommen. Die Grösse der auftretenden Correctionen ist aus folgender, von 10 zu 10 Graden berechneter Tabelle ersichtlich.

---

[1]) Clerget, Ann. chim. phys. [3] 26, 175. — [2]) Nach den neueren Versuchen von Schmitz und Tollens ergiebt sich für diese Constante noch genauer der Werth 16,302 g. (Aus der Gleichung für c, Seite 172.)

Abgelesene Saccharimetergrade	Corrigirte Saccharimetergrade	Differenz	Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung		
			nicht corrigirt	corrigirt	Differenz
100	100,00	0,00	16,350	16,350	0,000
90	89,98	0,02	14,715	14,712	0,003
80	79,97	0,03	13,080	13,075	0,005
70	69,96	0,04	11,445	11,438	0,007
60	59,95	0,05	9,810	9,802	0,008
50	49,95	0,05	8,175	8,167	0,008
40	39,95	0,05	6,540	6,532	0,008
30	29,96	0,04	4,905	4,898	0,007
20	19,97	0,03	3,270	3,265	0,005
10	9,98	0,02	1,635	1,632	0,003

Bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Angaben des Saccharimeters hat Mategczek[1]) eine Tabelle gegeben, aus welcher nachstehend ein Auszug folgt.

Temperatur	Wirkliche Polarisation	1 Grad entspricht Grammen Zucker in 100 cbcm
15	100,05	0,16341
16	100,03	0,16344
17	100,01	0,16348
17,5	100,00	0,16350
18	99,99	0,16352
19	99,96	0,16356
20	99,94	0,16360
21	99,92	0,16363
22	99,89	0,16367
23	99,87	0,16371
24	99,85	0,16375
25	99,82	0,16378

[1]) Mategczek, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind., 1875, 891.

c) Wild'sches Saccharimeter mit Zuckerscala.

§. 88. Der §. 49 beschriebene Wild'sche Polarisationsapparat wird zum Gebrauche als Saccharimeter mit einer Zuckerscala versehen. Bei den von den Mechanikern Hermann und Pfister in Bern verfertigten Instrumenten umfasst diese Scala 400 gleiche Theilstriche, und es basirt ihre Construction auf der von Wild [1]) ermittelten specifischen Drehung des Rohrzuckers, für welche derselbe bei Anwendung einer Lösung von 30,276 g zu 100 ebcm den Werth $[\alpha]_D = 66{,}417^0$ gefunden hatte. Indem man genaue Proportionalität zwischen Ablenkung und Concentration annimmt, wird aus der obigen Zahl der Drehungswinkel α berechnet, welcher eine Lösung mit 40 g Zucker in 100 ebcm bei Anwendung einer 2 Decimeterröhre geben muss. Aus der Gleichung $\frac{\alpha . 100}{2 . 40} = 66{,}417$ resultirt $\alpha = 53{,}134^0$. Man theilt hiernach, von einem der Nullpunkte des Instrumentes ausgehend, einen Winkel von diesem Betrage in 400 gleiche Theile, und erhält so eine Scala, bei welcher jeder Theilstrich 1 g Zucker in 1 l Lösung anzeigt, wenn die Beobachtung im 2 Decimeterrohr geschieht. Dabei ist vorausgesetzt, dass als Lichtquelle die Natriumflamme angewandt wird.

Nach dieser Einrichtung der Scala wird eine Lösung von 10 g reinem Zucker zu 100 ebcm im 2 Decimeterrohr eine Ablenkung von 100 Graden geben müssen, es entspricht dann also jeder Theilstrich 1 Proc. Wendet man eine Lösung von 20 g zu 100 ebcm an, so muss dieselbe 200° polarisiren und es zeigt jeder Theilstrich $^1/_2$ Proc. Zucker an. Dies lässt sich bis zu Lösungen mit 40 g Zucker fortsetzen.

Man kann also für den Apparat eine beliebige Normalmenge abwägen, am bequemsten ist es, hierfür 20 g für 100 ebcm oder 10 g für 50 ebcm Lösung zu nehmen. Die gefundene Ablenkung muss dann durch 2 dividirt werden, und da man bei einiger Uebung leicht auf $^1/_5$ Theilstrich abliest, ergiebt sich das Resultat auf 0,1 Proc. — Hätte z. B. eine Lösung von 20 g eines Rohzuckers im 2 Decimeterrohr die Drehung 184,6 ergeben, so wäre der Procentgehalt 92,3.

Bei schwach zuckerhaltigen Substanzen, wie z. B. Rübensäften, ist es zweckmässiger, 60 oder 80 g abzuwägen und auf 100 ebcm zu verdünnen. Selbstverständlich muss dann die erhaltene Ablenkung durch 6 resp. 8 dividirt werden, um die Procente Zucker zu erhalten. Mit der Vergrösserung der angewandten Gewichtsmenge wächst die Genauigkeit des Resultats.

---

[1]) Wild: über ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern, 1865. — Ferner: Mélanges phys. et chim. Bull. de l'Acad. de St. Petersbourg, 8, 33.

Die Beobachtungsweise ist im Uebrigen ganz dieselbe, wie sie schon §. 51 beschrieben wurde. Als Lichtquelle kann die in §. 46 abgebildete Lampe mit Kochsalz- oder Sodaperle dienen.

Wollte man die Angaben der Zuckerscala in Kreisgrade umrechnen, so ist, da ein Winkel von 53,134° in 400 Theile getheilt wurde, 1° der Scala = 0,1328 Kreisgraden.

§. 89. Was den Einfluss der Inconstanz der specifischen Drehung auf die Angaben der Scala betrifft, so sind die entstehenden Fehler aus folgender von Schmitz[1]) berechneten Correctionstabelle ersichtlich. Dieselbe gilt für den Fall, dass eine Lösung mit 20 g reinem Zucker genau die Ablenkung 200 erzeugt.

Theilstrich	Proportionale Anzahl Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung	Corrigirte Anzahl Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung	Procente Zucker bei Abwägung von 20 g Substanz	
			nicht corrigirt	corrigirt
200	20	20,000	100	100
190	19	18,997	95	94,99
180	18	17,995	90	89,98
170	17	16,993	85	84,97
160	16	15,992	80	79,96
150	15	14,990	75	74,95
140	14	13,989	70	69,95
130	13	12,988	65	64,94
120	12	11,988	60	59,94
110	11	10,987	55	54,94
100	10	9,987	50	49,94
90	9	8,987	45	44,94
80	8	7,988	40	39,94
70	7	6,988	35	34,94
60	6	5,989	30	29,95
50	5	4,991	25	24,95
40	4	3,992	20	19,96
30	3	2,993	15	14,97
20	2	1,995	10	9,98
10	1	0,998	5	4,99

[1]) Schmitz, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind., 1878, 48.

Wie man aus den beiden letzten Columnen sieht, fallen die Correctionen bei schwachen Procentgehalten bis 20, und ferner bei starken von 80 bis 100 ausser Betracht, d. h. sie haben keinen Einfluss auf die zehntel Procente. Innerhalb der Procente 25 bis 75 sind die directen Angaben des Instruments um 0,05 bis 0,06 zu hoch.

d) Saccharimeter mit Kreisgradtheilung nach Mitscherlich, Wild und Laurent.

§. 90. Mit Hülfe der §§. 45, 49 und 57 beschriebenen Polaristrobometer ergiebt sich die Concentration c einer beliebigen Zuckerlösung, wenn deren Drehungswinkel α für eine Schicht von l Decimetern Länge ermittelt worden ist, aus der Gleichung:

$$c = \frac{100\,\alpha}{l \,.\, [\alpha]}.$$

Für die specifische Drehung $[\alpha]$ lässt sich, wenn man von ihrer Veränderlichkeit mit der Concentration absieht, ein mittlerer Werth einsetzen, welcher den am meisten in Gebrauch kommenden Zuckerlösungen entspricht. Wendet man bei der Untersuchung von Rohzuckern und raffinirten Producten eine Normalmenge von 15 g auf 100 cbcm an, so ist, da der Gehalt derselben zwischen 80 und 100 Proc. schwankt, die mittlere Concentration $c = 14$ g. Aus den im folgenden Paragraphen angeführten Beobachtungen von Schmitz und Tollens leitet sich für $c = 14$ die specifische Drehung $[\alpha]_D = 66{,}50$ ab. Wird diese Zahl in die obige Gleichung eingesetzt, so erhält man zur Berechnung der Anzahl Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung die Formel:

$$c = 1{,}504\,\frac{\alpha}{l},$$

in welcher α den unter Anwendung von Natriumlicht beobachteten Drehungswinkel und l die Länge der Röhre in Decimetern bedeutet.

Bei Anwendung eines 2 Decimeterrohres ist:

$$c = 0{,}752\,\alpha.$$

In manchen Fällen genügt es, die obige Zahl zu 0,75 zu vereinfachen. Dann würde einer Lösung mit 15 g reinem Zucker genau die Drehung 20^0 entsprechen. Wenn man somit von irgend einer zuckerhaltigen Substanz (Rohzucker) 15 g zu 100 cbcm löst und den Drehungswinkel im 2 Decimeterrohr ermittelt, so hat man denselben einfach mit 5 zu multipliciren, um die Procente Zucker zu erhalten.

Bei Abwägung von P Gramm Substanz findet man den Procentgehalt aus der beobachteten Ablenkung α durch die Proportion:

$$P : 0{,}752\,\alpha = 100 : x.$$

§. 91. Für genaue Bestimmungen ist die nicht vollständige Proportionalität zwischen Drehungswinkel und Concentration in Rechnung zu ziehen. Schmitz hat eine darauf bezügliche Tabelle abgeleitet, und zwar mit Zugrundelegung nachstehender, theils von ihm selbst [1]), theils von Tollens [2]) ausgeführter Beobachtungen, welche für eine Temperatur von 20^0 gelten [3]).

Lösung Nr.	Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung c	Gramme Zucker in 100 g Lösung p	Beobachteter Drehungswinkel für 2 dm Rohrlänge α	Beobachter
1	2,014	2,000	$2{,}69^0$	Schmitz
2	4,460	4,384	5,93	Tollens
3	5,096	5,000	6,78	Schmitz
4	8,195	7,945	10,92	Tollens
5	10,399	10,004	13,82	Schmitz
6	15,010	14,200	19,94	Tollens
7	18,175	16.999	24,13	Schmitz
8	27,641	25,010	36,67	Schmitz
9	31,151	27,803	41,26	Tollens
10	40,175	34,833	53,29	Tollens
11	47,120	39,988	62,35	Schmitz
12	54,132	44,914	71,65	Tollens

Hieraus haben sich zur Berechnung der Concentration c und des Procentgehaltes p der Lösungen aus dem beobachteten Drehungswinkel α folgende, nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmte Interpolationsformeln ergeben:

$$c = 0{,}75063\ \alpha + 0{,}0000766\ \alpha^2,$$
$$p = 0{,}74730\ \alpha - 0{,}001723\ \alpha^2.$$

Mit Hülfe dieser Gleichungen ist nachstehende Tabelle berechnet worden [4]):

---

[1]) Schmitz, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind., 1878, 53 und 58. — [2]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 10, 1403. — [3]) Die Drehungswinkel sind alle bei 20^0 bestimmt worden; die Concentrationen der Lösungen von Schmitz bei 20^0, diejenigen von Tollens bei $17{,}5^0$. Diese letztere kleine Verschiedenheit ist ohne Einfluss. — [4]) Die Werthe von p gelten für reine Zuckerlösungen. Kommen wie bei Rübensäften noch andere Bestandtheile vor, so müssen die Zuckerprocente aus den Werthen für c und dem specifischen Gewicht der Flüssigkeiten berechnet werden.

Beobachtete Drehung für 2 dm Rohrlänge α	Gramme Zucker in 100 cbcm Lösung c	Differenz für $0{,}1^0$ Drehung	Beobachtete Drehung für 2 dm Rohrlänge α	Gramme Zucker in 100 g Lösung p	Differenz für $0{,}1^0$ Drehung
1^0	0,751		1^0	0,745	0,074
2	1,501		2	1,488	0,074
3	2,253		3	2,226	0,073
4	3,004		4	2,961	0,073
5	3,755		5	3,693	0,073
6	4,507		6	4,422	0,073
7	5,259		7	5,147	0,072
8	6,010		8	5,868	0,072
9	6,762		9	6,586	0,072
10	7,514		10	7,301	0,071
11	8,266		11	8,011	0,071
12	9,019		12	8,719	0,071
13	9,771	0,075	13	9,424	0,070
14	10,524		14	10,124	0,070
15	11,277		15	10,821	0,070
16	12,030		16	11,516	0,069
17	12,783		17	12,206	0,069
18	13,536		18	12,893	0,068
19	14,290		19	13,576	0,068
20	15,044		20	14,257	0,068
21	15,797		21	14,933	0,067
22	16,551		22	15,606	0,067
23	17,306		23	16,277	0,067
24	18,059		24	16,943	0,066
25	18,814		25	17,605	0,066
26	19,568		26	18,265	0,066
27	20,323		27	18,921	0,065
28	21,078		28	19,573	0,065
29	21,833	0,076	29	20,223	0,065
30	22,588		30	20,868	0,064
31	23,343		31	21,510	0,064
32	24,098		32	22,149	0,064
33	24,853		33	22,784	0,063

Beobachtete Drehung für 2 dm Rohrlänge α	Gramme Zucker in 100 ebcm Lösung c	Differenz für $0{,}1^0$ Drehung	Beobachtete Drehung für 2 dm Rohrlänge α	Gramme Zucker in 100 g Lösung p	Differenz für $0{,}1^0$ Drehung
34^0	25,611		34^0	23,416	0,063
35	26,366		35	24,044	0,063
36	27,122		36	24,670	0,068
37	27,878		37	25,291	0,062
38	28,635		38	25,909	0,062
39	29,392		39	26,523	0,061
40	30,148		40	27,134	0,061
41	30,905		41	27,743	0,061
42	31,662	0,076	42	28,347	0,060
43	32,420		43	28,948	0,060
44	33,176		44	29,545	0,060
45	33,933		45	30,139	0,059
46	34,691		46	30,729	0,059
47	35,449		47	31,317	0,059
48	36,207		48	31,900	0,058
49	36,966		49	32,481	0,058
50	37,724		50	33,057	0,058

Hat man z. B. den Drehungswinkel $16{,}4^0$ beobachtet, so enthält die Lösung in 100 ebem, da $16^0 = 12{,}030$ und $0{,}4^0 = 4 \times 0{,}075$ entsprechen, 12,330 g. Zucker. (Die §. 90 angegebene Constante 0,752 würde auf die Concentration 12,333, der Annäherungswerth 0,75 auf 12,300 führen.) In 100 Gewthln. der Lösung müssen, da $16^0 = 11{,}516$ und $0{,}4^0 = 4 \times 0{,}069$ entsprechen, 11,792 Gewthle. Zucker vorkommen.

Was den Einfluss der Temperatur betrifft, so geht aus Versuchen von Tuchschmid, sowie den Rechnungen von Mategezek (§. 85) hervor, dass, wenn die Concentration der Zuckerlösungen ungefähr 25 g in 100 ebem beträgt und eine gläserne Beobachtungsröhre von 2 dm Länge angewandt wird, sich zwischen 15^0 und 25^0 der Drehungswinkel für eine Temperaturzunahme von 1^0 um 0,011 Kreisgrade verkleinert. Man kann mit dieser Zahl, wenn die Temperatur der Zuckerlösung von 20^0 abweichen sollte, den gefundenen Drehungswinkel corrigiren. Hätte man z. B. bei 17^0 beobachtet, so würden $3 \times 0{,}011^0$ zu subtrahiren, oder für 23^0 derselbe Betrag zu addiren sein. Für Zuckerlösungen von geringerer Concentration wird diese Correction noch weniger betragen,

und wenn man sich nicht sehr von 20° entfernt, kann dieselbe vernachlässigt werden.

e) Herstellung der Zuckerlösungen für die Saccharimeter.

§. 92. In der Saccharimetrie finden Messkölbchen von 50 und 100 cbcm Anwendung, welche häufig noch mit einer zweiten, 55 resp. 110 cbcm angebenden Marke versehen sind. Dieselben werden durch Auswägen mit Wasser von bestimmter mittlerer Temperatur, gewöhnlich $17^1/_2{}^0$ C. (14° R.), geaicht, wobei nach der §. 73, S. 140 gegebenen Tabelle folgende Gewichtsmengen Wasser zur Feststellung der Marken einzufüllen sind:

Für die	50	cbcm Marke	49,938	g
„ „	55	„ „	54,932	„
„ „	100	„ „	99,875	„
„ „	110	„ „	109,863	„

Die Correction bezüglich der bei der Wägung verdrängten Luft wird unberücksichtigt gelassen [1]).

Für die verschiedenen Saccharimeter sind, wie schon früher erwähnt, zur Polarisation im 200 Millimeterrohre folgende Lösungen herzustellen, wobei gewöhnlich die Bereitung von 50 cbcm genügt.

Saccharimeter von	Abzuwägende Substanz zur Herstellung von	
	100 cbcm Lösung	50 cbcm Lösung
Soleil-Ventzke-Scheibler	26,048 g	13,024 g
Soleil-Duboscq	16,35 „	8,175 „
Wild mit Zuckerscala	20 „	10 „
Mitscherlich, Wild und Laurent mit Kreistheilung	15 „	7,5 „

Zum Abwägen der Zuckerproben bedient man sich nach Scheibler [2]) am besten kleiner mit Ausguss versehener Schalen von Neusilber, welches Metall die Eigenschaft hat, dass wässerige Flüssigkeiten an demselben fast gar nicht adhäriren. Das Auflösen der Substanz nimmt man in der Schale selbst unter Umrühren mit einem Glasstabe vor, giesst die Flüssig-

[1]) Mit Berücksichtigung der verdrängten Luft würden nach §. 69 für die 50 cbcm Marke 49,888 g, und für die 100 cbcm Marke 99,775 g Wasser von $17^1/_2{}^0$ abzuwägen sein. — [2]) Scheibler, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind., 1870, 614.

keit sodann in das Messkölbchen und spült mit Wasser nach. Hierbei darf der Kolben bloss bis zu etwa $^3/_4$ angefüllt werden.

§. 93. Ist die dargestellte Lösung, wie es fast bei allen Rohzuckern, Rübensäften u. s. w. vorkommt, mehr oder weniger gefärbt und trübe, so ist Zusatz eines Klärmittels nöthig. Gewöhnlich wird hierfür Bleiessig angewandt, von welchem man ein oder mehrere Cubikcentimeter, je nach der Unreinheit des Zuckers und der Concentration der Lösung, hinzufügt. Es entsteht gewöhnlich ein starker Niederschlag, indem verschiedene Nichtzuckerstoffe, wie Aepfelsäure, Asparaginsäure u. s. w., als Bleisalze ausfallen, und hierbei werden auch die trübenden Theile mitgerissen. Findet nur eine schwache Fällung statt, so ist es zweckmässig, noch einige Tropfen Alaunlösung zuzusetzen, um die Bildung eines Niederschlages von Bleisulfat zu veranlassen. Ein zu grosser Ueberschuss von Bleiessig ist zu vermeiden, indem sonst das Filtrat an der Luft nachträglich durch Entstehen von Bleicarbonat unklar werden kann. Eine solche Trübung lässt sich aber durch Zufügen eines Tropfens Essigsäure wieder aufheben. — Zur Darstellung des Bleiessigs wird ein zerriebenes Gemenge von 3 Thln. Bleizucker und 1 Thl. Bleiglätte in einer verschliessbaren Flasche mit 10 Thln. Wasser übergossen, und unter häufigem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis nur ein geringer weisser Rückstand ungelöst bleibt. Die sodann filtrirte Flüssigkeit muss ein specifisches Gewicht von 1,23 bis 1,24 zeigen.

Als Klärmittel kann ferner, wie Scheibler[1]) empfohlen hat, Thonerdehydrat angewandt werden. Dasselbe wird dargestellt, indem man eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun mit Ammoniak fällt und den Niederschlag so lange durch Decantiren auswäscht, bis er rothes Lakmuspapier nicht mehr bläut. Den voluminösen Brei hebt man in einer verschliessbaren Flasche auf, und entnimmt ihn daraus mittelst einer Pipette mit weiter Spitze. Zur Klärung von 13,024 g Zucker im 50 ebcm Kölbchen sind in der Regel 3 bis 5 ebcm nöthig. Die Thonerde eignet sich besonders zur Aufhebung von Trübungen, weniger zum Entfernen von Farbstoffen. Um die letzteren zu beseitigen, kann zugleich noch etwas Bleiessig nebst Alaunlösung zugegeben werden.

Nach Zusatz der Klärmittel wird das Kölbchen umgeschwenkt, 5 bis 10 Minuten lang stehen gelassen, und sodann mittelst einer Spritzflasche Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Schaum, welcher das genaue Einstellen hindert, so kann dieser sofort zum Verschwinden gebracht werden, wenn man einen Tropfen Aether damit in Berührung bringt, oder auch nur etwas Aetherdampf aus der geneigten Flasche ausfliessen lässt (Scheibler). Hierauf wird der Kolben mit dem Daumen verschlossen, einige Zeit lang kräftig geschüttelt und sodann die Filtration vorgenommen. Am besten benutzt

[1]) Scheibler, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind., 1870, 223.

man Sternfilter von 13 bis 14 cm Durchmesser, welche 50 cbcm fassen. Dieselben dürfen selbstverständlich vorher nicht angefeuchtet werden, ebenso müssen Trichter und das untergestellte Gefäss vollständig trocken sein. Die Verdunstung ist durch Auflegen von Glasplatten zu verhindern. Häufig sind die ersten Tropfen des Filtrates trübe und müssen daher gesondert ablaufen gelassen werden. Die klare Flüssigkeit wird dann sofort in die Polarisationsröhre gebracht.

Bei Anwendung von Kölbchen mit doppelter Marke, z. B. 50 und 55 cbcm, wird auch in der Weise verfahren, dass man die Zuckerlösung auf das Volum 50 bringt, hierauf bis zur obern Marke Bleiessig etc. zusetzt, umschüttelt und filtrirt. Die Flüssigkeit ist dann um $^1/_{10}$ zu verdünnt, und bei der Polarisation im 200 Millimeterrohre muss daher die gefundene Ablenkung um $^1/_{10}$ ihres Betrages erhöht werden, um das richtige Resultat zu erhalten. Oder man untersucht die Lösung in einer Röhre von 220 mm Länge, welche Sorte bisweilen den Saccharimetern beigegeben wird.

Da der beim Fällen mit Bleiessig etc. entstehende Niederschlag einen nicht unbeträchtlichen Raum einnimmt, so wird die im Messkölbchen bis zur Marke verdünnte Zuckerlösung ein etwas geringeres Volum als 50 oder 100 etc. cbcm besitzen. Sie ist daher zu concentrirt und beim Polarisiren muss sich ein zu hohes Resultat ergeben. Der hierdurch entstehende Fehler ist selbstverständlich ungleich, je nach der Menge fällbarer Stoffe, welche die verschiedenen zuckerhaltigen Producte führen. Scheibler [1]) hat den in Rübensäften bei der Klärung von 100 cbcm mit 10 cbcm Bleiessig entstehenden Niederschlag nach verschiedenen Methoden auf sein Volum untersucht und dafür im Mittel 1,3 cbcm gefunden. Hieraus folgt, dass die Polarisation den Zuckergehalt um etwa 0,15 Proc. zu hoch giebt. — Nach Nebel und Sostmann [2]) ist der Fehler bei Rübensäften durchschnittlich 0,17, bei Diffusionssäften 0,27 Proc. — Pellet [3]) fand folgende Fehlergrössen: Bei Rübensäften 0,15 bis 0,2; Zuckerrohrsäften 0,1; Füllmassen 0,25; Zuckern zweiten und dritten Productes 0,25; Melassen 0,63 Proc. — Um die obigen Zahlen muss also das Resultat der Polarisation vermindert werden, um die richtige Procentmenge Zucker zu erhalten.

§. 94. Bei Melassen oder dunkeln Nachproducten kann die Färbung so intensiv sein, dass mit Hülfe von Bleiessig keine genügend helle Flüssigkeiten sich erzielen lassen. In diesem Falle hat man zunächst zu versuchen, ob bei Anwendung einer Röhre von 100 mm Länge oder Verdünnung der Lösung auf das doppelte Volum eine hinreichend sichere Polarisation möglich ist, wobei selbstverständlich die ermittelte Ablenkung mit 2 multiplicirt werden muss. Ist dies nicht ausführbar, so wird die

[1]) Scheibler, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1875, 1054. — [2]) Nebel und Sostmann, ebendaselbst 1876, 724. — [3]) Pellet, ebendaselbst 1876, 730.

vorher mit Bleiessig geklärte Flüssigkeit der Behandlung mit Knochenkohle unterworfen. Man bringt 30 bis 40 ebem des Filtrats mit 3 bis 6 g gepulverter und durch Erhitzen scharf getrockneter Kohle in einem Kölbchen zusammen, schüttelt anhaltend oder lässt 12 bis 24 Stunden stehen. Nach dem Filtriren wird dann meist eine wasserklare Flüssigkeit erhalten. In Folge der Eigenschaft der Knochenkohle, ausser den Farbstoffen auch eine gewisse Menge Zucker aufzunehmen, ergiebt aber die Polarisation sodann ein erheblich zu kleines Resultat, und man hat zur Berichtigung des Fehlers nöthig, vorher das Absorptionsvermögen der betreffenden Kohlesorte durch einige Versuche mit Zuckerlösungen von bekanntem Gehalt zu ermitteln. Scheibler[1]) fand z. B., dass die mit Bleiessig geklärte Lösung von 13,024 g verschiedener Rohzucker zu 50 ebem nach 12- bis 24 stündigem Stehen über 5,5 g getrockneter Knochenkohle beim Polarisiren durchschnittlich einen um 0,4 bis 0,5 zu niedrigen Zuckergehalt gab. Ferner zeigte sich, dass die absorbirte Zuckermenge proportional der angewandten Quantität Kohle ist.

f) Bestimmung des Rohrzuckers bei Gegenwart anderer activer Substanzen.

§. 95. Bei der Untersuchung von Rübensäften, geringen Rohzuckern und Melassen kommt der Fall vor, dass neben dem Rohrzucker noch eine ganze Anzahl anderer Stoffe vorhanden sind, welche ebenfalls auf die Polarisationsebene des Lichtes einwirken und daher die saccharimetrische Bestimmung unsicher machen. Als solche Körper hat man nachgewiesen: Aepfelsäure (—), Asparagin, Asparaginsäure (beide in sauren Lösungen +, in alkalischen —), Glutaminsäure (+), Invertzucker (—), Rübengummi (—) und Dextran (+), von welchen namentlich die beiden letzten ein sehr hohes Drehungsvermögen besitzen. In der Melasse können diese Stoffe in solcher Menge vorhanden sein, dass hierdurch die Ermittelung des Zuckers höchst ungenau wird, aber auch schon bei den Rübensäften bringen sie eine gewisse Unsicherheit des Resultats hervor. Durch das Klären mit Bleiessig wird zwar ein Theil dieser Körper ausgefällt, aber eine zuverlässige Methode, sie ganz aus den Flüssigkeiten zu entfernen oder optisch unwirksam zu machen, ist bis jetzt noch nicht aufgefunden. Eisfeldt und Follenius[2]) suchen dieselben durch Erwärmen mit Kupfervitriollösung und Natronlauge theils auszufällen, theils durch Oxydation zu zerstören. — Sickel[3]) hat ein Verfahren angegeben, welches darin besteht, 13,024 g Rübensaft mit 1 ebem Bleiessig zu versetzen und sodann mit absolutem Alkohol auf 50 ebem zu verdünnen.

---

[1]) Scheibler, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1870, 218. — [2]) Eisfeldt und Follenius, ebendaselbst 1877, 728 und 794. — [3]) Sickel, ebendaselbst 1877, 779 und 800.

Hierbei gehen Asparagin, Asparaginsäure, Aepfelsäure, Gummi und Dextran in den Niederschlag, und ferner wird das Drehungsvermögen des Invertzuckers durch die Gegenwart des Alkohols fast vollständig aufgehoben. Diese Methode scheint brauchbar, bedarf aber noch näherer Begründung.

§. 96. Wenn neben dem Rohrzucker bloss Invertzucker vorhanden ist, welcher die Polarisation zu klein ausfallen lässt, so kann man sich zur Ermittelung der richtigen Menge des erstern der von Clerget[1]) angegebenen sogenannten Inversionsmethode bedienen. Dieselbe ist unter Anwendung eines Saccharimeters mit Soleil'scher Scala folgende: Man stellt wie gewöhnlich die Normallösung von 16,35 g des zu prüfenden Zuckers dar, wenn nöthig unter Zusatz von Bleiessig, und bestimmt die Polarisation. Sodann werden 50 cbcm der Flüssigkeit mit 5 cbcm concentrirter Salzsäure 10 Minuten lang im Wasserbade auf circa 68° erwärmt, wobei sämmtlicher Rohrzucker in Invertzucker übergeht. Nach dem Abkühlen ermittelt man die Drehung, welche jetzt nach links geht, in einem 220 Millimeterrohr, und bestimmt zugleich die Temperatur der Flüssigkeit durch ein eingesenktes Thermometer. Die Berechnung des Rohrzuckergehaltes aus den beiden Ablenkungen ist dann folgende:

Nach Versuchen von Clerget zeigt eine Lösung von 16,35 g reinen Zuckers zu 100 cbcm, welche am Soleil'schen Saccharimeter bei der directen Polarisation + 100° ablenkt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei der Temperatur 0° gemacht würde, eine Drehung von 44 Scalengraden nach links, es hat also im Ganzen eine Drehungsänderung von 144° stattgefunden. Die Linksablenkung einer Invertzuckerlösung zeigt sich aber in bedeutendem Grade von der Temperatur abhängig und zwar soll dieselbe bei der obigen Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1° C. um stets 0,5 Theilstriche der Soleil'schen Scala kleiner werden, sie wird also bei $t^0 = 144 - {}^1/_2\, t$ sein. Bedeutet nun S die Summe der Saccharimeterablesungen vor und nach der Inversion, d. h. die ganze Drehungsverminderung, und ferner t die Temperatur, welche die invertirte Lösung bei der Beobachtung besitzt, so ergiebt sich der gesuchte Procentgehalt an Rohrzucker R aus der Proportion:

$$(144 - {}^1/_2\, t) : 100 = S : R,$$

wonach:

$$R = \frac{100\ S}{144 - {}^1/_2\, t}.$$

Ist z. B. gefunden worden:

Bei der directen Polarisation	94,1° rechts
Nach der Inversion bei der Temperatur 20°	37,2° links
so beträgt $S =$	131,3°

[1]) Clerget, Ann. chim. phys. [3] 26, 175.

und es ergiebt sich:

$$R = \frac{100 \,.\, 131{,}3}{144 - 10} = 98{,}0 \text{ Proc. Rohrzucker,}$$

statt der direct gefundenen unrichtigen Menge von 94,1 Proc.

Tuchschmid [1]) hat die Drehungsänderung bei der Inversion der Zuckerlösungen sowie den Einfluss der Temperatur genauer untersucht und giebt folgende Formel zur Berechnung des Rohrzuckergehaltes:

$$R = \frac{100\,S}{144{,}16 - 0{,}506\,t}.$$

Wird statt des Soleil'schen Saccharimeters ein solches mit Kreistheilung benutzt, so ist nach Tuchschmid die entsprechende Formel:

$$R = \frac{21{,}719\,S}{31{,}31 - 0{,}11\,t}.$$

Will man zugleich die Menge des in der ursprünglichen Substanz vorhanden gewesenen Invertzuckers berechnen, so kann dies auf folgende Weise geschehen:

Da aus 16,35 g Rohrzucker zu 100 cbcm nach den Versuchen von Clerget beim Invertiren eine Flüssigkeit entsteht, welche bei t^0 Temperatur $44 - {}^1/_2\,t$ Scalentheile nach links polarisirt, so entspricht diese Drehung, indem 171 Theile Rohrzucker durch die Behandlung mit Säure in 180 Theile Invertzucker übergehen, einem Gehalte von 17,21 g Invertzucker in 100 cbcm. Bezeichnet nun A das Ergebniss der directen Polarisation, R den durch die Inversion gefundenen Rohrzuckergehalt, endlich J die gesuchte Menge des Invertzuckers, so hat man die Proportion:

$$44 - {}^1/_2\,t : 17{,}21 = R - A : J,$$

somit:

$$J = \frac{17{,}21\,(R - A)}{44 - {}^1/_2\,t}.$$

Beträgt wie bei dem frühern Beispiel $A = 94{,}1$, $R = 98{,}0$ und war die Temperatur der nicht invertirten sowie invertirten Flüssigkeit bei der Polarisation 20^0, so resultirt:

$$J = \frac{17{,}21\,(98{,}0 - 94{,}1)}{44 - 10} = 2{,}0 \text{ Proc.}$$

Mit Einführung der genauern, von Tuchschmid bestimmten Constanten hat man:

1. Für das Soleil'sche Saccharimeter:

$$J = \frac{17{,}21\,(R - A)}{44{,}16 - 0{,}506\,t},$$

[1]) Tuchschmid, Journ. f. prakt. Chem. [2] 2, 235.

2) für ein Instrument mit Kreisgradtheilung

$$J = \frac{17{,}21\ (R - A)}{9{,}59 - 0{,}11\,t}.$$

Diese Methode kann selbstverständlich keine richtigen Resultate mehr geben, sowie ausser Invertzucker noch andere optisch active Substanzen zugegen sind. Da dies aber meistens der Fall ist, so hat dieselbe nur eine geringe praktische Bedeutung.

Immerhin kann man das Inversionsverfahren dazu benutzen, um sich zu überzeugen, ob ein Zucker frei von anderen drehenden Substanzen ist oder nicht. Das erstere wird der Fall sein, wenn die Inversion dasselbe Resultat giebt, wie die directe Polarisation. Treten dagegen Differenzen auf, so liegt Verdacht auf Verunreinigungen vor. Scheibler[1]) hat auf diese Weise einen Dextringehalt in Rohzuckern nachgewiesen, indem dieser Körper durch Säuren nicht verändert wird und daher eine viel zu kleine Linksdrehung der invertirten Flüssigkeit bewirkt, wodurch die berechnete Rohrzuckermenge sich zu gering ergiebt.

B. Bestimmung der Glycose.

(Traubenzucker, Harnzucker.)

§. 97. Die specifische Rotation der rechtsdrehenden Glycose ist von verschiedenen Beobachtern bestimmt worden, und zwar früher unter der Voraussetzung, dass dieselbe von dem Gehalt der Lösungen unabhängig sei. Die schon §. 38 erwähnten eingehenden Beobachtungen von Tollens[2]) haben indess eine Zunahme der specifischen Drehung bei steigender Concentration nachgewiesen. Bei verdünnten Lösungen bis zu etwa 14 g wasserfreiem Traubenzucker in 100 ebem ist die Vermehrung indess noch sehr gering und es kann in diesem Falle constant $[\alpha]_D = 53{,}0^0$ angenommen werden. Setzt man diesen Werth in die Gleichung $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,.\,c}$, so resultirt zur Berechnung der Concentration c aus dem mit Hülfe einer Röhre von l Decimetern Länge beobachteten Drehungswinkel α die Formel:

$$c = 1{,}8868\ \frac{\alpha}{l}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Ablenkungswinkel mittelst eines Mitscherlich'schen, Wild'schen oder Laurent'schen Polaristrobometers unter Anwendung von Natriumlicht bestimmt wird. Ferner muss die Temperatur der Flüssigkeit ungefähr 20^0 betragen.

[1]) Scheibler, Zeitschr. des Ver. für Rübenzuckerindustrie 1871, 322. — [2]) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, 1531.

Wendet man eine Röhre von 2 dm Länge an, so wird

$$c = 0{,}9434\,\alpha,$$

es zeigt somit 1^0 Drehung 0,9434 g wasserfreien Traubenzucker in 100 cbcm Lösung an. Diese Constante lässt sich bis zu Ablenkungen von 15^0 anwenden, was für die meisten Fälle hinreicht.

§. 98. Bei grösseren Concentrationen als etwa $c = 14$ nimmt die specifische Drehung der Glycose in nicht unerheblichem Grade zu, wie aus den §. 38 gegebenen Zahlen ersichtlich ist. Mit Rücksicht auf diese Veränderlichkeit war es zur Berechnung der den Ablenkungswinkeln entsprechenden Concentrationen nöthig, Interpolationsformeln abzuleiten, und hierzu sind folgende Beobachtungen von Tollens gewählt worden.

Lösung Nr.	Gramme Glycose in 100 cbcm Lösung $= c$	Gramme Glycose in 100 g Lösung $= p$	Beobachteter Drehungswinkel α für $l = 2$ dm
1	9,634	9,292	$10{,}20^0$
2	20,039	18,621	21,38
3	35,898	31,614	38,46

Diese Zahlen führten zu den Formeln [1]):

$$c = 0{,}94727\,\alpha - 0{,}0004233\,\alpha^2$$
$$p = 0{,}94096\,\alpha - 0{,}0031989\,\alpha^2.$$

Mit Hülfe derselben wurde nachstehende Tabelle berechnet, welche aus dem unter Anwendung einer Röhre von 2 dm Länge für den Strahl D beobachteten Drehungswinkel die entsprechende Anzahl Gramme wasserfreier Glycose 1. in 100 g und 2. in 100 cbcm Lösung ablesen lässt. Für die Drehungen unter 10^0 ist die §. 97 gegebene Constante benutzt worden.

[1]) Der Grad der Uebereinstimmung, welche diese Formeln mit anderen Beobachtungen von Tollens geben, lässt sich aus folgender Zusammenstellung ersehen.

α	c berechnet	c angewandt	p berechnet	p angewandt
$8{,}43^0$	7,96 g	7,91 g.	7,71 g	7,68 g
11,09	10,45 „	10,46 „	10,04 „	10,06 „
11,72	11,04 „	11,08 „	10,59 „	10,63 „
14,47	13,62 „	13,63 „	12,95 „	12,95 „

Drehungswinkel für eine Schicht von 2 dm und den Strahl *D*	Gramme wasserfreier Glycose in 100 g Lösung	Betrag für $0{,}1^0$ Drehung	Gramme wasserfreier Glycose in 100 cbcm Lösung	Betrag für $0{,}1^0$ Drehung
1^0	0,93		0,94	
		0,093		
2	1,86		1,89	
		0,093		
3	2,79		2,83	0,095
		0,092		
4	3,71		3,77	
		0,091		
5	4,62		4,72	
		0,090		
6	5,52		5,66	
		0,090		
7	6,42		6,60	
		0,090		
8	7,32		7,55	
		0,089		
9	8,21		8,49	
		0,088		
10	9,09		9,43	0,094
		0,087		
11	9,96		10,37	
		0,087		
12	10,83		11,31	
		0,086		
13	11,69		12,24	
		0,086		
14	12,55		13,18	
		0,085		
15	13,40		14,11	
		0,084		
16	14,24		15,05	
		0,083		
17	15,07		15,98	
		0,083		
18	15,90		16,91	
		0,082		
19	16,72		17,85	
		0,082		
20	17,54		18,78	
		0,081		
21	18,35		19,71	0,093
		0,080		
22	19,15		20,64	
		0,080		
23	19,95		21,56	
		0,079		
24	20,74		22,49	
		0,079		
25	21,53		23,42	
		0,077		
26	22,30		24,34	
		0,077		
27	23,07		25,27	
		0,077		
28	23,84		26,19	
		0,076		
29	24,60		27,12	
		0,075		
30	25,35		28,04	
		0,075		
31	26,10		28,96	
		0,074		0,092
32	26,84		29,88	
		0,073		
33	27,57		30,80	
		0,073		
34	28,30		31,72	
		0,072		
35	29,02		32,64	

Will man den Gehalt der Lösungen an Glycosehydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, wissen, so sind, da die Moleculargewichte von $C_6H_{12}O_6$ und $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ sich wie 180 : 198 oder 1 : 1,1 verhalten, die für die wasserfreie Substanz gefundenen Zahlen um $^1/_{10}$ ihres Betrages zu vermehren.

§. 99. Die Glycose lässt sich auch mit Hülfe der Saccharimeter ermitteln, welche Quarzkeilcompensation führen, da ihre Rotationsdispersion, wie aus Messungen von Hoppe-Seyler[1]) hervorgeht, mit derjenigen des Quarzes nahe übereinstimmt. Berücksichtigt man bloss verdünnte Lösungen mit weniger als etwa 10 g in 100 cbcm, so kann das Verhältniss der specifischen Drehungen $[\alpha]_D$ des Rohrzuckers und Traubenzuckers constant $= 66{,}5 : 53{,}0$ gesetzt werden. Bei Anwendung eines Instrumentes mit Ventzke'scher Scala, dessen 100 Punkt einer Rohrzuckerlösung mit 26,048 g in 100 cbcm entspricht, wird die nämliche Ablenkung durch eine Traubenzuckerlösung erreicht werden, welche die Concentration $\frac{66{,}5}{53{,}0}\,26{,}048 = 32{,}683$ besitzt. Es zeigt also jeder Scalentheil 0,3268 g wasserfreie Glycose in 100 cbcm an. Dabei ist die Anwendung eines 2 Decimeterrohres vorausgesetzt.

Wendet man ein Soleil'sches Saccharimeter an, so wird 1 Theilstrich $\frac{66{,}5}{53{,}0}\,0{,}1635 = 0{,}2051$ g Traubenzucker in 100 cbcm entsprechen.

Sollen Traubenzuckersorten auf ihren Gehalt geprüft werden, so sind demnach:

für das Ventzke'sche Saccharimeter 32,68 g
„ „ Soleil'sche „ 20,51 „

zu 100 cbcm zu lösen und im 2 Decimeterrohr zu polarisiren. Die beobachtete Ablenkung giebt dann direct die Procente wasserfreier Glycose in der abgewogenen Substanz an.

Es werden übrigens auch Polarisationsapparate nach Soleil'scher Construction angefertigt, deren Scala für Traubenzucker graduirt ist[2]). Der beobachtete Stand des Index giebt die Anzahl Gramme Glycose in 100 cbcm Flüssigkeit an, wenn die Röhrenlänge 1 dm beträgt; bei Anwendung eines 2 Decimeterrohres muss also die Ablesung durch 2 dividirt

---

[1]) Hoppe-Seyler, Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1866, 412. Derselbe fand:

	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_F$
Für Glycose (G)	42,45	53,45	67,9	81,3
die Drehung für 1 mm Quarz (Q) ist	17,22	21,67	27,46	32,69
somit beträgt das Verhältniss $\frac{G}{Q}$	2,46	2,47	2,47	2,49

[2]) Bezugsquelle: Schmidt und Haensch. Berlin.

werden. Gewöhnlich ist die Scala dieser Instrumente (Diabetometer) auf der andern Seite des Nullpunktes fortgesetzt, und es gilt dann dieser Theil zur Bestimmung von Albumin, welches ebenso stark nach links dreht als die Glycose Rechtsdrehungsvermögen besitzt.

§. 100. Zur Bestimmung des Traubenzuckers in diabetischem Harn wird zunächst versucht, ob die Färbung des letztern eine directe Polarisation zulässt, nöthigenfalls unter Anwendung einer Röhre von bloss 1 dm Länge oder Verdünnung auf das doppelte Volum. Bei nicht vollständiger Klarheit ist selbstverständlich Filtration erforderlich. Ist der Harn zu dunkel gefärbt, so werden 100 cbcm mit 10 cbcm Bleiessig versetzt und das Filtrat geprüft. Oder man sucht mit Thierkohle die Farbstoffe zu entfernen. In beiden Fällen kann aber dem Harn ein Theil Traubenzucker entzogen werden, wenigstens ist dies bei Anwendung von Bleiessig nachgewiesen [1]), und es wird dies möglicherweise auch bei der Kohle der Fall sein. (Vergl. §. 94.)

Enthält der diabetische Harn Albuminstoffe, so können diese durch ihr Linksdrehungsvermögen die Menge der Glycose erheblich zu klein finden lassen, und es ist daher nöthig, dieselben zu entfernen. Man bringt 100 cbcm Harn in einer Schale zum Kochen und fügt sehr verdünnte Essigsäure so lange hinzu, bis saure Reaction eingetreten ist und das Eiweiss sich als flockiger Niederschlag abgeschieden hat. Sodann wird filtrirt, ausgewaschen, und das Filtrat wieder auf 100 cbcm verdünnt. Oder man säuert ein abgemessenes Volum des Harns erst mit Essigsäure an und fügt soviel von einer concentrirten Glaubersalzlösung hinzu, bis das Volum der Flüssigkeit das doppelte geworden ist. Wird hierauf gekocht, so scheiden sich die Albuminstoffe vollständig aus und können durch Filtration getrennt werden.

Gallensäuren, welche rechtsdrehend wirken, sind in dem Harne nicht in so grosser Menge enthalten, dass sie bei den obigen Verfahren Fehler verursachen.

Beträgt der Traubenzuckergehalt eines Harns weniger als etwa 0,2 g in 100 cbcm, so lässt er sich durch directe Polarisation nicht mehr mit Sicherheit bestimmen. In diesem Falle, also z. B. bei der Prüfung normalen Harns werden 1 bis 2 l erst mit Bleizuckerlösung versetzt, filtrirt, und hierauf Bleiessig nebst etwas Ammoniak zugefügt. Der entstandene Niederschlag enthält dann sämmtlichen Traubenzucker; er wird nach dem Filtriren in Alkohol zertheilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit entfärbt man durch Thierkohle, und concentrirt sie durch Eindampfen bis zu einem kleinen gemessenen Volum, welches dann in den Polarisationsapparat gebracht wird. — Kommen in dem Harne Gallensäuren vor, so gehen diese bei der obigen Behandlung in die schliesslich erhaltene alkoholische

[1]) Siehe: Brücke, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 39, 10.

Lösung über und bewirken wie Zucker Rechtsdrehung. Um auf die Gegenwart derselben zu prüfen, wird ein Theil der Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in etwas Wasser gelöst und mit Hefe versetzt. Der vorhandene Zucker ist nach zwei Tagen zerstört, und wenn dann die Lösung nach dem Filtriren noch Rechtsdrehung zeigt, so kann diese nur von Gallensäuren herrühren.

§. 101. Zur Erkennung mit Traubenzucker (Kartoffelzucker) gallisirter Weine hat Neubauer[1]) den Polarisationsapparat in Anwendung gebracht. Die im Handel vorkommenden Kartoffelzuckersorten enthalten stets 16 bis 20 Proc. nicht näher bekannter Stoffe (Amylin nach Béchamp), welche sich durch ein starkes Rechtsdrehungsvermögen auszeichnen und ferner der Gährung hartnäckig widerstehen. Diese Körper gehen beim Gallisiren oder Chaptalisiren der Moste in den Wein über.

Reine Naturweine mittlerer Jahrgänge enthalten solche Substanzen nicht, und lassen daher im Polarisationsapparat bei Anwendung einer Röhre von 2 oder 2,2 dm Länge entweder gar kein Rotationsvermögen oder höchstens eine Drehung von 0,1 bis 0,4 Winkelgraden nach rechts erkennen. Feine Ausleseweine dagegen, welche von sehr zuckerreichen Mosten abstammen, können noch unvergohrene Laevulose enthalten, und sind dann durch eine mehr oder weniger starke Drehung nach links ausgezeichnet. Dasselbe zeigt sich bei Weinen, welche mit Rohrzucker gallisirt wurden.

Um zu prüfen, ob ein Wein mit Kartoffelzucker gallisirt worden ist, sind nach Neubauer folgende Methoden anzuwenden:

Man versetzt 50 cbcm des Weines, gleichgültig ob Roth- oder Weisswein, in einem Kolben mit 5 cbcm Bleiessig, fügt etwas reine vorher mit Salzsäure ausgezogene Thierkohle hinzu, schüttelt einige Minuten und filtrirt. Die farblose Flüssigkeit wird sodann in einer Röhre von 2 oder 2,2 dm Länge in den Polarisationsapparat gebracht. Giebt sich eine Rechtsdrehung zu erkennen, welche 1^0 oder mehr beträgt, so lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass mit Kartoffelzucker gallisirter Wein vorliegt.

Fällt das Resultat zweifelhaft aus, so werden 100 oder 200 cbcm des Weines durch Eindampfen auf 25 cbcm (oder 50) concentrirt, dann mit Bleiessig und Thierkohle geklärt und polarisirt. Es muss sich jetzt eine Drehung von mindestens 1 bis 4^0 ergeben, wenn der Wein gallisirt war. Kocht man 400 oder 500 cbcm des Weines auf 50 cbcm ein, so werden Flüssigkeiten erhalten, welche nicht selten 5 bis 8^0 nach rechts ablenken.

Beobachtet man bei der ersten Prüfung eine Rechtsdrehung von bloss etwa 0,4 bis $0,6^0$, so kann zur Erlangung sicherer Resultate fol-

[1]) Neubauer, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876, 188; 1877, 201; 1878, 321.

gendes Verfahren eingeschlagen werden, welches darauf basirt, dass die unvergährbaren Stoffe des Kartoffelzuckers zum grössten Theil in Alkohol löslich sind, und sich aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether fällen lassen:

250 bis 350 cbcm des Weines werden zunächst bis zum Herauskrystallisiren der Salze concentrirt, die abgegossene Flüssigkeit nach der Entfärbung mit Thierkohle auf 50 cbcm verdünnt und filtrirt. Bei fast allen reinen Naturweinen wird sich jetzt bei der Polarisation im 2 oder 2,2 Decimeterrohr eine schwache Rechtsdrehung zu erkennen geben, welche bis zu etwa 2° gehen kann. Bei gallisirten Weinen kommen dagegen Ablenkungen von 4 bis 11° vor.

Nach Ausführung dieser Prüfung werden die 50 cbcm Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Syrupdicke verdampft, und unter Umrühren so lange 90procentiger Alkohol zugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Man lässt mehrere Stunden stehen, bis sich die Flüssigkeit vollständig geklärt hat, und giesst dieselbe hierauf von der meist zähen klebrigen Fällung ab. Ist der Niederschlag flockig, so wird filtrirt. Die Fällung *A* und die erhaltene alkoholische Lösung *B* werden dann gesondert wie folgt behandelt:

Den Niederschlag *A* löst man in kaltem Wasser, entfärbt mit etwas Thierkohle und filtrirt. Die Flüssigkeit wird sodann, nachdem man sie auf ein der Capacität der Beobachtungsröhre entsprechendes Volum verdünnt hat, im Polarisationsapparat geprüft. Bei allen reinen Weinen befindet sich der die Rechtsdrehung bewirkende Körper zum allergrössten Theil in dieser Lösung, welche dadurch eine Ablenkung von 0,5 bis 1,8° zeigen kann.

Von der alkoholischen Lösung *B* ist im Wasserbade der Alkohol bis zu $^1/_4$ des ursprünglich zugesetzten Volums zu verdunsten, hierauf wird der in ein Kölbchen gebrachte Rückstand nach dem Erkalten mit dem 4- bis 6fachen Volum Aether versetzt und stark umgeschüttelt. Hat sich nach dem Stehen der Aether von der darunter befindlichen, mehr oder weniger dicken wässerigen Flüssigkeit gesondert, so wird er durch Abgiessen oder mittelst eines Scheidetrichters entfernt. Die wässerige Lösung verdünnt man sodann mit etwas Wasser, erwärmt sie zur Verjagung des noch vorhandenen Aethers und entfärbt mit Thierkohle. Das Filtrat, welches nun die unvergährbaren Stoffe des ursprünglichen Kartoffelzuckers enthält, wird im 2 oder 2,2 Decimeterrohr untersucht. War der Wein gallisirt, so zeigt sich eine Rechtsdrehung von 3 bis über 11°. Bei reinen Naturweinen mittlerer Güte beobachtet man dagegen in den meisten Fällen gar keine Ablenkung oder höchstens eine solche von 0,2 bis 0,5° nach rechts.

Zu dieser optischen Prüfung des Weines kann jedes empfindliche Polaristrobometer, wie dasjenige von Wild oder Laurent angewandt werden. Das optische Institut von Dr. Steeg und Reuter in Homburg v. d. H. liefert hierzu eingerichtete einfache Polarisationsapparate

(sogenannte optische Weinprober), deren Construction im Wesentlichen mit dem §. 43, Fig. 20 beschriebenen Instrumente übereinstimmt.

C. Bestimmung des Milchzuckers.

§. 102. Der Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, zeigt, wie §. 27 erwähnt, in frisch dargestellter kalter Lösung die Erscheinung der Birotation; die nachfolgenden Zahlen gelten alle für die durch Erhitzen der Flüssigkeit constant gewordene niedrige Drehung.

Hesse[1]) untersuchte vier wässerige Lösungen im Wild'schen Apparate unter Anwendung eines 2 Decimeterrohres, und fand:

für $c = 2$	$\alpha_D = 2{,}144^0$	$[\alpha]_D = +53{,}60^0$
„ $c = 3$	3,19	53,16
„ $c = 5$	5,29	52,90
„ $c = 12$	12,64	52,67

Die specifische Drehung nimmt also mit steigender Concentration ab, für verdünnte Lösungen der obigen Art kann im Mittel $[\alpha]_D = 53^0$ angenommen werden. Da sich α für eine Zunahme von $c = 1$ constant um $1{,}05^0$ vermehrt, so lässt sich zur Gehaltsbestimmung unbekannter Lösungen folgende Tabelle aufstellen, in welcher bedeutet:

α der für Natriumlicht bei Benutzung einer 2 Decimeterröhre beobachtete Drehungswinkel,

c die entsprechende Anzahl Gramme Milchzucker ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) in 100 cbcm Flüssigkeit.

α	c	α	c
1^0	0,92	7^0	6,63
2	1,87	8	7,58
3	2,82	9	8,54
4	3,77	10	9,49
5	4,73	11	10,44
6	5,68	12	11,39

Für die Beobachtung in einem Ventzke'schen Saccharimeter ergiebt sich, wenn die specifische Drehung des Milchzuckers constant zu 53^0 gesetzt wird, wonach dieselbe übereinstimmt mit derjenigen der wasserfreien Glycose, dass nach den §. 99 gemachten Angaben jeder Theilstrich der Scala 0,3268 g Milchzucker in 100 cbcm entspricht, vorausgesetzt, dass die Beobachtung im 2 Decimeterrohr geschieht. Für die Soleil'sche Scala ist der Werth 0,205 g.

[1]) Hesse, Liebig's Ann. 176, 99.

Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch müssen die Fette und das linksdrehende Caseïn entfernt werden. Man versetzt in einer Porcellanschale 50 cbcm Milch mit 25 cbcm Bleizuckerlösung von mittlerer Concentration, erhitzt zum schwachen Kochen und lässt hierauf vollständig erkalten. Sodann wird die Flüssigkeit sammt dem Coagulum in einen 100 cbcm Kolben gegossen, und mit Wasser nachgespült bis die Marke erreicht ist. Nach dem Umschütteln und Filtriren bestimmt man die Drehung im 2 Decimeterrohr, wobei wegen der Verdünnung zur Hälfte das Resultat zu verdoppeln ist. — Im Falle die Milch stark saure Reaction zeigt, ist sie zuerst mit einigen Tropfen Sodalösung zu neutralisiren. Da der Niederschlag ein erhebliches Volum einnimmt, so wird, wie §. 93 erörtert, der Gehalt sich etwas zu hoch ergeben.

D. Bestimmung der China-Alkaloide.

§. 103. Die specifische Drehung der China-Alkaloide sowie ihrer wichtigsten Salze ist von Hesse [1]) ausführlich untersucht worden, und es können die festgestellten Zahlen einentheils als Grundlage dienen, um andere Präparate auf ihre Reinheit zu prüfen, anderntheils um die Zusammensetzung von Gemischen zu ermitteln. Auch von Oudemans [2]) liegen eine Anzahl von Beobachtungen vor.

Am genauesten sind die Rotationsconstanten von Chinin, Cinchonidin, Conchinin (Chinidin) und Cinchonin bestimmt. Bei allen vier Alkaloiden wechselt die specifische Drehung in sehr bedeutendem Grade mit der Natur des Lösungsmittels, und ferner wird dieselbe um so kleiner, je stärker die Concentration ist. Hesse hat die Rotation von Flüssigkeiten untersucht, welche je nach den Löslichkeitsverhältnissen 1 bis 10 g Substanz in 100 cbcm enthielten, und die innerhalb dieser Grenzen stattfindenden Veränderungen durch die Formel $[\alpha] = A - Bc$ dargestellt. Als Lösungsmittel diente für die reinen Alkaloide Alkohol von 97 Volumprocent, für die Salze theils Wasser, theils verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Gehalt, und zwar wurden die letzteren in dem Verhältnisse zugesetzt, dass die Flüssigkeit auf 1 Mol. Alkaloid meist 3 Mol. HCl oder H_2SO_4 enthielt. Dasselbe Verhältniss ist beim Lösen der freien Alkaloide in den genannten Säuren festgehalten worden. Zur Berechnung der Anzahl Cubikcentimeter titrirter Säure, welche zu einer abgewogenen Menge des Alkaloids hinzuzufügen waren, nahm Hesse als Moleculargewicht aller vier Basen die Zahl 316 an, welche das Mittel ist von 308 ($C_{20}H_{24}N_2O$. Cinchonin, Cinchonidin) und 324 ($C_{20}H_{24}N_2O_2$, Chinin, Conchinin). Der durch die kleine Abweichung entstehende Fehler ist sehr gering.

---

[1]) Hesse, Liebig's Ann. **176**, 203; **182**, 128. — [2]) Oudemans, Liebig's Ann. **182**, 33.

Das Drehungsvermögen der alkaloidhaltigen Lösungen nimmt bei Erwärmung in mehr oder weniger starkem Grade ab, und es muss deshalb eine constante Temperatur innegehalten werden. Hesse hat hierfür 15° gewählt.

Die folgende Zusammenstellung giebt die von Hesse bei Anwendung möglichst reiner Präparate erhaltenen Constanten. Dieselben beziehen sich:

1. Auf die Verbindungen von den nachstehend angegebenen chemischen Formeln (Krystallwasser mitgerechnet).

2. Auf das in den Verbindungen enthaltene Alkaloid. Die letzteren Zahlen sind aus den ersteren berechnet [1]).

(*c* bedeutet, wie immer, die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung. — Die Formeln sind behufs späteren Hinweises numerirt.)

Chinin (linksdrehend).

Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$.

Lösung in 97 vol.-proc. Alkohol. $c = 1$ bis 10.

(1) $[\alpha]_D = -(145{,}2 - 0{,}657\,c)$.

Chininhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + 2H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 1$ bis 3.

(2) Verbindung $[\alpha]_D = -(144{,}98 - 3{,}15\,c)$.

(3) Alkaloid $[\alpha]_D = -(167{,}41 - 4{,}71\,c)$.

Lösungen in Salzsäure:

1 Mol. Hydrochlorid + 2 Mol. HCl, oder 1 Mol. Chininhydrat + 3 Mol. HCl + Wasser zu 100 cbcm. $c = 1$ bis 7.

(4) Hydrochlorid $[\alpha]_D = -(229{,}46 - 2{,}21\,c)$.

(5) Alkaloid $[\alpha]_D = -(280{,}78 - 3{,}31\,c)$.

---

[1]) Aus der specifischen Drehung einer Verbindung $= [\alpha]_\nu$ ergiebt sich diejenige der darin enthaltenen activen Gruppe (Alkaloid) $= [\alpha]_a$, wenn M das Moleculargewicht der erstern und m das der letztern ist, durch die Formel:

$$[\alpha]_a = [\alpha]_\nu \cdot \frac{M}{m}.$$

Die Umrechnung der für eine Verbindung gefundenen Constanten der Gleichung:

$$[\alpha]_\nu = A \pm Bc$$

auf diejenigen, welche für die active Gruppe gelten, hat Hesse (Liebig's Ann. 182, 131) nach der Formel:

$$[\alpha]_a = \left(A \pm B\frac{M}{m}.c'\right)\frac{M}{m} = A\frac{M}{m} \pm B\left(\frac{M}{m}\right)^2.c',$$

ausgeführt, worin c' die in c Gewichtstheilen der Verbindung enthaltene Menge ursprünglicher activer Substanz (Alkaloid) bedeutet.

Dichininsulfat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 8\,H_2O$.

(6) Lösung in 80 vol.-proc. Alkohol $c = 2$. $[\alpha]_D = -162{,}95$.

(7) „ „ 60 „ „ „ $c = 2$. $[\alpha]_D = -166{,}36$.

Lösung in Salzsäure:

1 Mol. Salz + 4 Mol. HCl + Wasser.

(8) Wasserfreies Salz. $c = 2$. $[\alpha]_D = -239{,}2$.

Chininsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7\,H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 1$ bis 6.

(9) Salz $[\alpha]_D = -(164{,}85 - 0{,}31\,c)$.

(10) Alkaloid $[\alpha]_D = -(278{,}71 - 0{,}89\,c)$.

Chinindisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,H_2SO_4 + 4\,H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 2$ bis 10.

(11) Salz $[\alpha]_D = -(155{,}69 - 1{,}14\,c)$.

(12) Alkaloid $[\alpha]_D = -(284{,}48 - 3{,}79\,c)$.

Die Drehung des Salzes mit 7 Mol. H_2O siehe Capitel VII.

Lösungen in Schwefelsäure:

I. 1 Mol. Chininhydrat + 3 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 cbcm.

(13) $c = 1$ bis 5. Hydrat $[\alpha]_D = -(246{,}63 - 3{,}08\,c)$.

(14) Alkaloid $[\alpha]_D = -(287{,}72 - 4{,}19\,c)$.

II. 1 Mol. Sulfat + 2 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 cbcm.

(15) $c = 1$ bis 10. Sulfat $[\alpha]_D = -(171{,}68 - 0{,}78\,c)$.

(16) Alkaloid $[\alpha]_D = -(290{,}36 - 2{,}23\,c)$.

III. 1 Mol. Disulfat + 1 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 cbcm.

(17) $c = 2$ bis 6. Disulfat $[\alpha]_D = -(153{,}87 - 0{,}92\,c)$.

(18) Alkaloid $[\alpha]_D = -(281{,}15 - 3{,}11\,c)$.

Cinchonidin (linksdrehend).

Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$.

Lösung in 97 vol.-proc. Alkohol. $c = 1$ bis 5.

(19) $[\alpha]_D = -(107{,}48 - 0{,}297\,c)$.

Cinchonidinhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O . HCl + H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 1$ bis 3.

(20) Salz $[\alpha]_D = -(105{,}34 - 0{,}76\,c)$.

(21) Alkaloid $[\alpha]_D = -(123{,}98 - 1{,}05\,c)$.

Lösungen in Salzsäure: 1 Mol. Hydrochlorid + 2 Mol. HCl oder 1 Mol. Alkaloid + 3 Mol. HCl + Wasser zu 100 cbcm. $c = 1$ bis 10.

(22) Salz $[\alpha]_D = -(154{,}07 - 1{,}39\,c)$.

(23) Alkaloid $[\alpha]_D = -(181{,}32 - 1{,}925\,c)$.

Dicinchonidinsulfat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O . H_2SO_4 + 6\,H_2O$.

(24) Lösung in Wasser. $c = 1{,}06$. Salz $[\alpha]_D = -106{,}77$.

Alkaloid $[\alpha]_D = -142{,}31$.

Cinchonidinsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O.H_2SO_4 + 5H_2O$.

(25) Lösung in Wasser. $c = 2$. Salz $[\alpha]_D = -110{,}5$.
Alkaloid $[\alpha]_D = -177{,}95$.

Cinchonidindisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O.2H_2SO_4 + 2H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 1$ bis 7.

(26) Salz $[\alpha]_D = -(105{,}96 - 1{,}0267\,c + 0{,}03376\,c^2 - 0{,}00104\,c^3)$.

(27) Alkaloid $[\alpha]_D = -(185{,}77 - 3{,}1557\,c + 0{,}18158\,c^2 - 0{,}00981\,c^3)$.

Conchinin (rechtsdrehend).

Conchininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$.

Lösung in 97 vol.-proc. Alkohol. $c = 1$ bis 3.

(28) Hydrat $[\alpha]_D = +(236{,}77 - 3{,}01\,c)$.

(29) Anhydrid $[\alpha]_D = +(269{,}57 - 3{,}90\,c)$.

Conchininhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 1$ bis 2.

(30) Salz $[\alpha]_D = +(205{,}83 - 4{,}93\,c)$.

(31) Alkaloid $[\alpha]_D = +(240{,}45 - 6{,}60\,c)$.

Lösungen in Salzsäure: 1 Mol. Hydrochlorid + 2 Mol. HCl oder 1 Mol. Alkaloid + 3 Mol. HCl + Wasser zu 100 cbcm. — $c = 1$ bis 5.

(32) Salz $[\alpha]_D = +(292{,}56 - 3{,}09\,c)$.

(33) Alkaloid $[\alpha]_D = +(338{,}37 - 4{,}52\,c)$.

Diconchininsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 2H_2O$.

(34) Lösung in Wasser. $c = 1$. Salz $[\alpha]_D = +179{,}54$.
Alkaloid $[\alpha]_D = +215{,}55$.

Lösung in Salzsäure: 1 Mol. Salz + 4 Mol. HCl + Wasser.

(35) Wasserfreies Salz. $c = 2$. $[\alpha]_D = +286{,}4$. Alkaloid 329,8.

Lösung in Schwefelsäure: 1 Mol. Salz + 5 Mol. H_2SO_4 + Wasser.

(36) Wasserfreies Salz. $c = 2$. $[\alpha]_D = +281$. Alkaloid 323.

Conchininsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 4H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 2$ bis 8.

(37) Salz $[\alpha]_D = +(212{,}0 - 0{,}8\,c)$.

(38) Alkaloid $[\alpha]_D = +(323{,}23 - 1{,}86\,c)$.

Lösung in Schwefelsäure: 1 Mol. Disulfat + 2 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 cbcm. $c = 1$ bis 10.

(39) Sulfat $[\alpha]_D = +(215{,}49 - 1{,}41\,c)$.

(40) Alkaloid $[\alpha]_D = +(328{,}55 - 3{,}27\,c)$.

Cinchonin (rechtsdrehend).

Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$.

Lösung in 97 vol.-proc. Alkohol. $c = 0{,}5$. $c = 1$. Mittel.

(41) $[\alpha]_D = +226{,}36 \quad 225{,}96 \quad 226{,}13$

Cinchoninhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 0{,}5$ bis 3.

(42) Salz $[\alpha]_D = +(165{,}50 - 2{,}425\,c)$.

(43) Alkaloid $[\alpha]_D = +(204{,}46 - 3{,}7\,c)$.

Lösungen in Salzsäure: 1 Mol. Hydrochlorid + 2 Mol. HCl oder 1 Mol. Alkaloid + 3 Mol. HCl + Wasser zu 100 cbcm. — $c = 1$ bis 7.

(44) Hydrochlorid $[\alpha]_D = +(214{,}0 - 1{,}72\,c)$.

(45) Alkaloid $[\alpha]_D = +(264{,}37 - 2{,}625\,c)$.

Dicinchoninsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$.

Lösung in Wasser. $c = 1$ bis 2.

(46) Salz $[\alpha]_D = +(170{,}3 - 0{,}855\,c)$.

(47) Alkaloid $[\alpha]_D = +(206{,}79 - 1{,}26\,c)$.

Lösung in Schwefelsäure: 2 Mol. Dicinchoninsulfat + 5 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 cbcm. Demnach auf 1 Mol. Alkaloid 3 Mol. Schwefelsäure. $c = 0{,}5$ bis 6.

(48) Sulfat $[\alpha]_D = +(219{,}10 - 1{,}85\,c)$.

(49) Alkaloid $[\alpha]_D = +(266{,}07 - 2{,}69\,c)$.

Ueber das Drehungsvermögen der anderen China-Alkaloide siehe Capitel VII.

§. 104. Oudemans[1]) hat die specifische Rotation $[\alpha]_D$ des wasserfreien Chinins und Cinchonidins (beide linksdrehend) bei Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel bestimmt, und für verschiedene Concentrationen (c Gramme Substanz in 100 cbcm) und Temperaturen t folgende Zahlen gefunden.

Chinin.

t	$c = 1$	$c = 2$	$c = 3$	$c = 4$	$c = 5$	$c = 6$
0^0	$171{,}4^0$	$169{,}6^0$	$167{,}9^0$	$166{,}1^0$	$164{,}2^0$	$162{,}4^0$
5	170,5	168,7	167,0	165,2	163,4	161,6
10	169,6	167,8	166,1	164,4	162,7	160,9
15	168,9	167,1	165,4	163,7	162,1	160,4
20	168,2	166,6	164,8	163,2	161,6	159,8

[1]) Oudemans, Liebig's Ann. **182**, 46. Eine genaue Vergleichung der Resultate von Oudemans mit denjenigen Hesse's ist nicht möglich, da ersterer absoluten, letzterer 97 volumprocentigen Alkohol als Lösungsmittel anwandte.

Cinchonidin.

t	$c = 1{,}5$	$c = 2$	$c = 2{,}5$	$c = 3$	$c = 3{,}5$	$c = 4$
15^0	$110{,}0^0$	$109{,}6^0$	$109{,}2^0$	$108{,}8^0$	$108{,}4^0$	$108{,}0^0$
20	109,0	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0

Wendet man zur Lösung statt absoluten Alkohol wasserhaltigen an, so nimmt die spezifische Drehung der China-Alkaloide um so mehr zu, je verdünnter derselbe ist. Oudemans theilt hierüber nachstehende Beobachtungen mit, welche bei der Temperatur 17^0 ausgeführt wurden.

Chinin		Conchinin		Cinchonidin	
Alkohol von Gew.-Proc.	$[\alpha]_D$ für $c = 1{,}62$	Alkohol von Gew.-Proc.	$[\alpha]_D$ für $c = 1{,}62$	Alkohol von Gew.-Proc.	$[\alpha]_D$ für $c = 1{,}54$
100,0	$-\ 167{,}5^0$	100,0	$+\ 255{,}4^0$	100,0	$-\ 109{,}6^0$
94,9	— 169,7	95,3	+ 257,6	90,5	— 115,0
93,5	— 170,4	90,5	+ 259,0	80,2	— 117,8
90,5	— 171,9	85,0	+ 259,4	70,8	— 120,4
83,3	— 174,3	80,0	+ 259,3	60,0	— 121,1
73,9	— 176,1	75,0	+ 259,4	—	—
65,1	— 176,5	—	—	—	—

Die ferner von Oudemans für die spezifische Rotation der Salze gegebenen Zahlen beziehen sich auf diejenige Concentration, welche man erhält, wenn von dem betreffenden Salze soviel gelöst wird, dass die Menge des darin enthaltenen Alkaloids 0,308 bis 0,324 g (Mol.-Gew. von $C_{20}H_{24}N_2O$ und $C_{20}H_{24}N_2O_2$) auf 20 cbcm beträgt, oder also 1,54 bis 1,62 g auf 100 cbcm. Temperatur 17^0.

Salz	Lösungsmittel	Specif. Rotation $[\alpha]_D$	
		des wasserfreien Salzes	des Alkaloids
Chinin			
Neutrales Sulfat			
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2).H_2SO_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$	Absoluter Alkohol	— 157,4°	— 214,9°
Saures Sulfat			
$C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 7H_2O$	Wasser	— 213,7	— 278,1
„ „ „	Absoluter Alkohol	— 134,5	— 227,6
Neutrales Hydrochlorid			
$C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$	Wasser	— 133,7	— 163,6
„ „ „	Absoluter Alkohol	— 138,0	— 169,0
Neutrales Oxalat			
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2).C_2H_2O_4 + 3H_2O$	Absoluter Alkohol	— 131,4	— 160,5
Cinchonidin			
Neutrales Sulfat			
$2(C_{20}H_{24}N_2O)H_2SO_4 + 6H_2O$	Absoluter Alkohol	— 118,7	— 157,5
„ „ „	Alkohol von 89 Gew.-Proc.	— 128,7	— 171,8
„ „ „	Alkohol von 80 Gew.-Proc.	— 131,2	— 175,1
Neutrales Nitrat			
$C_{20}H_{24}N_2O.HNO_3 + H_2O$	Wasser	— 99,9	— 126,3
„ „ „	Absoluter Alkohol	— 103,2	— 130,4
„ „ „	Alkohol von 89 Gew.-Proc.	— 119,0	— 150,4
„ „ „	Alkohol von 80 Gew.-Proc.	— 127,0	— 160,4
Neutrales Hydrochlorid			
$C_{20}H_{24}N_2O.HCl + 2H_2O$	Wasser	— 104,6	— 129,2
„ „ „	Absoluter Alkohol	— 99,9	— 123,5
„ „ „	Alkohol von 89 Gew.-Proc.	— 119,6	— 147,7
„ „ „	Alkohol von 80 Gew.-Proc.	— 128,7	— 159,0
Conchinin (Chinidin)			
Neutrales Sulfat			
$2(C_{20}H_{24}N_2O_2).H_2SO_4 + 2H_2O$	Absoluter Alkohol	+ 211,5	+ 255,2
Neutrales Nitrat			
$C_{20}H_{24}N_2O_2.HNO_3$	Absoluter Alkohol	+ 199,3	+ 232,6
Neutrales Hydrochlorid			
$C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$	Wasser	+ 190,8	+ 233,6
„ „ „	Absoluter Alkohol	+ 199,4	+ 244,1
„ „ „	Alkohol v. 90,5 Gew.-Proc.	+ 213,0	+ 260,7

§. 105. Die von Hesse und Oudemans gegebenen Constanten können dazu dienen, um käufliche Präparate auf ihre Reinheit zu prüfen. Dabei müssen selbstverständlich genau die nämlichen Verhältnisse in Bezug auf die Lösungsmittel und die Concentrationen inne gehalten werden, wie sie für die Normalzahlen gelten, und ebenso darf die Temperatur nicht erheblich abweichen. Ferner ist es bei denjenigen Verbindungen, welche Krystallwasser enthalten, nöthig, dasselbe durch einen Versuch zu bestimmen, um entweder die Identität mit den gegebenen chemischen Formeln festzustellen, oder im Falle einer Abweichung die Menge wasserfreier Substanz resp. Alkaloid berechnen zu können.

Zur Gewinnung eines Urtheils über die zulässigen Abweichungen sind zunächst einige der von Hesse und Oudemans für dieselbe Verbindung erhaltenen specifischen Drehungen zu vergleichen. Dies ist nur hinsichtlich derjenigen Substanzen möglich, bei welchen Wasser als Lösungsmittel diente, da alle anderen Flüssigkeiten von verschiedener Beschaffenheit waren. Für die folgenden Salze ergeben sich aus den §§. 103 und 104 mitgetheilten Constanten, wenn die specifische Rotation auf das reine Alkaloid berechnet und z. B. der Gehalt an letzterem zu 1,6 g in 100 ebem gesetzt wird, die Zahlen:

	Hesse	Oudemans	Diff.
Chininsulfat	-277^0	-278^0	1^0
Chininhydrochlorid . . .	-160^0	-164^0	4^0
Conchininhydrochlorid . .	$+230^0$	$+234^0$	4^0
Cinchonidinhydrochlorid .	-122^0	-129^0	7^0

Man sieht also, dass verschiedene Beobachter bei Anwendung von Präparaten, welche gleiche Reinheit beanspruchen, Differenzen bis zu 7 oder vielleicht auch noch mehr Graden erhalten können.

Viel grössere Unterschiede müssen aber auftreten, wenn wirkliche Verunreinigungen vorkommen, resp. ein Alkaloid noch ein anderes enthält, indem die specifischen Drehungen der vier Chinabasen ja in sehr starkem Grade von einander abweichen. Dies zeigt sich in der That bei einigen von Hesse angestellten Versuchen, welche folgende Resultate ergaben:

Zur Prüfung eines neutralen Diehininsulfates, dessen Krystallwassergehalt sich bei einem besondern Versuch zu 15 Proc. ergeben hatte, wurde eine Lösung von der Concentration $c = 2$ g wasserfreies Salz mit Hülfe von Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Hierzu mussten, da die Bereitung von 50 ebem Flüssigkeit zur Füllung der Polarisationsröhre genügten und 85 Thle. wasserfreien Salzes 100 Thle. wasserhaltiger ursprünglicher Substanz entsprachen, von letzterer $\frac{1.100}{85} = 1{,}176$ g abgewogen werden. Diese Menge wurde im 50 ebem Kölbchen mit soviel titrirter Salzsäure versetzt, dass auf 1 Mol. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4$ 4 Mol. HCl kamen, und nach erfolgter Lösung mit Wasser bis zur Marke ver-

dünnt. Bei der Beobachtung im Wild'schen Polaristrobometer ergab sich unter Anwendung eines 2 Decimeterrohres der Ablenkungswinkel $\alpha_D = -9{,}58^0$, wonach die specifische Rotation der wasserfreien Substanz $= \frac{9{,}58 \cdot 100}{2 \cdot 2} = -239{,}5^0$ ist.

Da nun für vollständig reines Chininsulfat (§. 103, Nr. 8) unter den nämlichen Lösungsverhältnissen $[\alpha]_D = -239{,}2^0$ (im Mittel aus drei Versuchen, welche 239,1; 239,1; 239,3 ergeben hatten) ist, so folgt, dass das untersuchte obige Präparat frei von jeder Beimischung war.

Bei der Prüfung von drei weiteren Proben käuflichen Chininsulfates wurden bei der gleichen Behandlungsweise die specifischen Drehungen

$$-236{,}6^0 \qquad -235{,}5^0 \qquad +109{,}5^0$$

erhalten. Von diesen stimmen die zwei ersten so nahe mit der Normalzahl überein, dass wenigstens keine erhebliche Verunreinigung vorliegen konnte, während dagegen das dritte Präparat sogar nach rechts drehte und daher eine beträchtliche Menge Conchinin resp. Cinchonin enthalten musste.

Auf dieselbe Weise hat Hesse nachgewiesen, dass ein im englischen Handel vorkommendes sogenanntes Chinindisulfat wesentlich verschieden von dem reinen Conchinin- (Chinidin-) sulfat ist, wie es die Firma F. Jobst in Stuttgart liefert. Die Präparate zeigten nämlich folgende Differenzen:

Conchininsulfat mit 4 Mol. HCl gab bei $c = 2$ (wasserfrei) $[\alpha]_D = +286^0$
Engl. Chinidinsulfat „ „ „ „ „ „ „ „ $[\alpha]_D = +264$
Conchininsulfat mit 4 Mol. H_2SO_4 gab bei $c = 2$ (wasserfrei) $[\alpha]_D = +280^0$ bis 282
Engl. Chinidinsulfat „ „ „ „ „ „ „ $[\alpha]_D = +247{,}5$

Die optische Bestimmung der Alkaloide in den unmittelbaren Auszügen der Chinarinden stösst, wie Hesse bemerkt, auf Schwierigkeiten, da die Lösungen einen gelben Farbstoff enthalten, welcher nicht für sich allein beseitigt werden kann, dessen Gegenwart aber die Beobachtung im Polarisationsinstrument unsicher macht. Das Drehungsvermögen kann also nicht zur directen Werthebestimmung der Chinarinden dienen, dagegen eignet es sich sehr gut zur Controle der Resultate, welche nach anderen Untersuchungsmethoden erhalten worden sind.

§. 106. Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloiden. Mit Hülfe der in §. 103 gegebenen Zahlen ist es ferner möglich, aus der specifischen Drehung, welche ein Gemenge von zwei Alkaloiden zeigt, die quantitative Zusammensetzung desselben zu ermitteln.

Zur Feststellung des Verfahrens hat Hesse [1]) die specifische Rotation einer Anzahl Mischungen von bekannter Zusammensetzung bestimmt,

[1]) Hesse, Liebig's Ann., 182, 146.

und sodann versucht, ob sich die erstere aus dem Drehungsvermögen der Bestandtheile berechnen lässt[1]). Es zeigte sich, dass dies mit genügender

---

[1]) Die specifische Rotation einer Mischung lässt sich aus derjenigen der Bestandtheile durch folgende, an einem Beispiele dargelegte Rechnung ableiten:

Es soll ein Gemenge von 2 g Chininhydrochlorid + 1 g Cinchoninhydrochlorid, in Wasser zu 100 cbcm gelöst, vorliegen.

Die specifische Rotation, welche die beiden Salze einzeln besitzen, ergeben sich aus den §. 103 mitgetheilten Formeln:

Chininhydrochlorid (Formel 2) $[\alpha]_D = -(144{,}98 - 3{,}15\ c)$
Cinchoninhydrochlorid (Formel 42) $[\alpha]_D = +(165{,}50 - 2{,}425\ c)$

zu:

Chininhydrochlorid für $c = 2$ $[\alpha]_D = -138{,}68$
Cinchoninhydrochlorid „ $c = 1$ $[\alpha]_D = +163{,}07.$

Berechnet man aus der Gleichung $\alpha = \frac{[\alpha] \cdot l \cdot c}{100}$ die Drehungswinkel α, welche eine Lösung von der genannten Zusammensetzung geben muss, wenn die Länge der Röhre $l = 1$ dm beträgt, so resultirt:

für Chininhydrochlorid bei $c = 2$ der Winkel $\alpha = -2{,}774^0$
„ Cinchoninhydrochlorid „ $c = 1$ „ „ $\alpha = +1{,}631^0$
für die Mischung bei $c = 3$ der Winkel $\alpha = -1{,}143^0$

Somit muss die specifische Drehung des Gemenges sein:

$$[\alpha]_D = -\frac{1{,}143 \cdot 100}{1 \cdot 3} = -38{,}1^0.$$

Die directe Beobachtung der genannten Lösung gab:

$$[\alpha]_D = -37{,}4^0,$$

also eine mit der berechneten nahe übereinstimmende Zahl.

Handelt es sich um Gemische von unbekannter Zusammensetzung, so lassen sich nicht die den Einzelmengen der Bestandtheile entsprechenden specifischen Rotationen in die Rechnung einführen, sondern man kann für die Werthe von c stets nur das angewandte Gesammtgewicht der Mischung setzen. Aber auch auf diesem Wege ergeben sich Zahlen, welche mit den beobachteten nahe zusammenfallen.

Nimmt man in dem obigen Beispiele für jedes der beiden Salze die specifische Drehung, welche der Gesammtconcentration $c = 3$ entspricht, nämlich:

Chininhydrochlorid $c = 3.$ $[\alpha]_D = -135{,}53$
Cinchoninhydrochlorid $c = 3.$ $[\alpha]_D = +158{,}23,$

so ergiebt sich als Drehungswinkel der genannten Mischung im 1 Decimeterrohr:

Chininhydrochlorid $c = 2.$ $\alpha = -2{,}711^0$
Cinchoninhydrochlorid $c = 1.$ $\alpha = +1{,}582^0$
Mischung $c = 3.$ $\alpha = -1{,}129^0$

und die specifische Rotation wird:

$$[\alpha]_D = -\frac{1{,}129 \cdot 100}{1 \cdot 3} = -37{,}6^0.$$

Diese letztere nicht streng richtige Berechnungsweise wird in allen den Fällen noch befriedigende Resultate geben, wo nur geringe Mengen (einige

Annäherung möglich ist, also die einzelnen Alkaloide, wenn sie gemeinschaftlich in einer Lösung vorhanden sind, gegenseitig keine wesentliche Störung in ihrem optischen Verhalten ausüben. Damit ist die Ausführbarkeit einer quantitativen Analyse auf diesem Wege gegeben.

Die Art, auf welche aus der für ein Gemenge von zwei Alkaloiden gefundenen specifischen Drehung die procentische Zusammensetzung berechnet werden kann, lässt sich aus folgenden, von Hesse gegebenen Beispielen ersehen.

I. Von einem Gemenge von Chininhydrat und Cinchonidin wurden 4 g in 97 volumprocentigem Alkohol zu 100 cbcm gelöst. Die Flüssigkeit gab bei Anwendung eines Wild'schen Polaristrobometers im 2 Decimeterrohr den Ablenkungswinkel $\alpha_D = 9{,}95^0$ nach links, demnach ist die specifische Rotation des Gemisches:

$$[\alpha]_D = -\frac{9{,}95 \,.\, 100}{2 \,.\, 4} = -124{,}37^0.$$

Als specifische Drehung der beiden Alkaloide findet man aus §. 103, wenn für jedes $c = 4$ gesetzt wird, die Werthe:

Chininhydrat (nach Formel 1) $[\alpha]_D = -142{,}57^0$
Cinchonidin (nach Formel 19) $[\alpha]_D = -106{,}29^0$.

Bezeichnet x die gesuchte Procentmenge an Chininhydrat, wonach diejenige an Cinchonidin $= 100 - x$ ist, so hat man die Gleichung:

$$-142{,}57\,x - 106{,}29\,(100 - x) = -124{,}37 \,.\, 100,$$

woraus:

$$x = \frac{100\,(124{,}37 - 106{,}29)}{142{,}57 - 106{,}29} = 49{,}8.$$

Das Gemenge besteht somit aus:

Chininhydrat	49,8
Cinchonidin	50,2
	100,0

Die wahre Zusammensetzung des Gemenges war 50 Proc. von beiden Alkaloiden, womit die optische Analyse fast vollständig übereinstimmt.

II. Ein Gemenge von 3 Thln. Chininsulfat und 1 Thl. Conchininsulfat zeigte, nachdem 4 g desselben in Wasser zu 100 cbcm gelöst worden waren, die specifische Drehung $[\alpha]_D = -71{,}87^0$.

Für Chininsulfat ist nach Formel (9), wenn $c = 4 : [\alpha]_D = -163{,}61^0$
„ Conchininsulfat „ „ „ (37) „ $c = 4 : [\alpha]_D = +208{,}80^0$.

Gramme) der Mischung zu 100 cbcm gelöst werden. Es unterscheiden sich dann die für die Bestandtheile geltenden unbekannten Werthe von c wenig von demjenigen, welchen die Mischung besitzt, und somit sind auch die Abweichungen in den specifischen Drehungen nur gering.

Wenn die Procentmenge an Chininsulfat mit x bezeichnet wird, so ist

$$-163{,}61\,x + 208{,}80\,(100 - x) = -71{,}87 \cdot 100,$$

woraus $x = 75{,}4$ Proc.

Man hat somit:

	Optische Analyse	Wirkliche Zusammensetzung
Chininsulfat	75,4	75,0
Conchininsulfat	24,6	25,0
	100,0	100,0

III. Ein Gemenge von 1,714 g Chinin und 1,756 g Conchinin wurde in soviel titrirter Salzsäure gelöst, dass auf 1 Mol. der beiden Alkaloide ($C_{20}H_{24}N_2O_2 = 324$) 3 Mol. HCl kamen, und hierauf mit Wasser zu 100 cbcm verdünnt. Für diese Flüssigkeit, deren Concentration $c = 3{,}470$ war, ergab sich die specifische Rotation $[\alpha]_D = +27{,}92^0$.

In chlorwasserstoffsaurer Lösung ist, wenn $c = 3{,}47$ beträgt:

Für Chinin nach Formel (5): $[\alpha]_D = -269{,}29^0$
„ Conchinin „ „ (33): $[\alpha]_D = +323{,}73^0$.

Bezeichnet x die Menge des Conchinins, so hat man:

$$323{,}73\,x - 269{,}29\,(100 - x) = 27{,}92 \cdot 100.$$

Es ergiebt sich $x = 50{,}1$ und somit folgende Uebereinstimmung mit der aus den abgewogenen Mengen berechneten wahren Zusammensetzung:

	Optische Analyse	Wirkliche Zusammensetzung
Chinin	50,1	50,6
Conchinin	49,9	49,4
	100,0	100,0

IV. 1,878 g eines Gemisches von Conchinin (0,878 g) und Cinchonin (1 g), unter Anwendung von 3 Mol. HCl auf 1 Mol. Alkaloid (316) zu 100 cbcm gelöst, zeigten die specifische Drehung $[\alpha]_D = +291{,}80^0$.

Bei der Concentration $c = 1{,}878$ ist:

Für Conchinin nach Formel (33) $[\alpha]_D = +330{,}44^0$
„ Cinchonin „ „ (45) $[\alpha]_D = +259{,}44^0$.

Die gesuchte Procentmenge an Conchinin $= x$ gesetzt hat man:

$$330{,}44\,x + 259{,}44\,(100 - x) = 291{,}80 \cdot 100,$$

und hiernach ergiebt sich:

	Optische Analyse	Wirkliche Zusammensetzung
Conchinin	45,6	46,8
Cinchonin	54,4	53,2
	100,0	100,0

Will man ein Gemenge von drei China-Alkaloiden auf dieselbe Weise analysiren, so muss die specifische Drehung unter Anwendung von zwei verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt werden. So hat z. B. Hesse[1]) eine durch Abwägen dargestellte Mischung von Cinchonidin, Conchinin und Cinchonin in folgenden Lösungen untersucht:

I. 0,5 g Mischung mittelst Alkohol von 97 Vol.-Proc. zu 25 ebem gelöst, wonach $c = 2$ war, gab im 2 Decimeterrohr den Drehungswinkel $\alpha = + 2{,}78^0$, somit $[\alpha]_D = + 69{,}5^0$.

II. 0,5 g Mischung in 25 ebem salzsaurer Lösung (3 Mol. HCl auf 1 Mol. Alkaloid) zeigten im 2 Decimeterrohr die Ablenkung $\alpha = + 2{,}82^0$, woraus $[\alpha]_D = + 64{,}09^0$.

Die specifischen Rotationen der drei Alkaloide sind bei der Concentration $c = 2$ nachstehende:

	Lösung in Alkohol	Lösung in Salzsäure
Cinchonidin	$[\alpha]_D = - 106{,}89$ (Formel 19)	$- 177{,}47$ (Formel 23)
Conchinin	$[\alpha]_D = + 261{,}77$ (Formel 29)	$+ 329{,}94$ (Formel 33)
Cinchonin	$[\alpha]_D = + 226{,}13$ (Formel 41)	$+ 259{,}12$ (Formel 45).

Setzt man die gesuchte Menge Cinchonidin $= x$, Conchinin $= y$, Cinchonin $= z$, so ergeben sich dieselben aus den Gleichungen:

$$x + y + z = 100$$
$$- 106{,}89\,x + 261{,}77\,y + 226{,}13\,z = 100 \,.\, 69{,}50$$
$$- 177{,}47\,x + 329{,}94\,y + 259{,}12\,z = 100 \,.\, 64{,}09.$$

Die Rechnung führt zu folgendem Resultate:

	Optische Analyse	Wirkliche Zusammensetzung
Cinchonidin	51,5	51,3
Conchinin	42,9	38,3
Cinchonin	5,6	10,4
	100,0	100,0

Während bei Cinchonidin die Zahlen stimmen, treten bei den zwei anderen Bestandtheilen erhebliche Differenzen auf. Diese würden in Wegfall kommen, wenn bei der Prüfung der Lösung I. sich der Drehungswinkel zu $2{,}80^0$ statt $2{,}78^0$, und bei der Lösung II. $\alpha = 2{,}80^0$ statt 2,82 ergeben hätte. Man sieht also, dass die Beobachtungsfehler einen sehr grossen Einfluss besitzen und demnach die Analyse eines Gemisches von drei Alkaloiden immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sein wird.

§. 107. Versuche, die Zusammensetzung von Gemengen verschiedener China-Alkaloide mit Hülfe des Polarisationsapparates zu bestimmen,

[1]) Hesse, Liebig's Ann. 182, 152.

sind ferner von Oudemans jun. [1]) ausgeführt worden, und es haben dieselben ebenfalls befriedigende Resultate geliefert.

Zur Bestimmung des Chinins in einem Gemenge desselben mit Cinchonidin hat Oudemans speciell folgende Methode angegeben:

Versetzt man eine die obigen Alkaloide als schwefelsaure oder chlorwasserstoffsaure Salze enthaltende Flüssigkeit (Rinden-Auszug) mit einer Lösung von neutralem weinsaurem Kali oder Seignettesalz, so fallen in Wasser unlösliche Niederschläge von:

Chinintartrat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot C_4H_6O_6 + H_2O$
Cinchonidintartrat $(C_{20}H_{24}N_2O)_2 \cdot C_4H_6O_6 + 2H_2O$.

Jede dieser Verbindungen lässt sich leicht in verdünnter Salzsäure auflösen, und es hat Oudemans das Drehungsvermögen von drei Lösungen verschiedener Concentration untersucht. Dieselben enthielten constant auf je 0,4 g des betreffenden Tartrates 3 ebem Normalsalzsäure (mit 36,4 g HCl im Liter) nebst soviel Wasser, dass das Volum der Flüssigkeit 20 ebem betrug. Es ergaben sich bei der Temperatur 17° folgende Drehungsconstanten:

	Chinintartrat	Cinchonidintartrat
0,4 g Tartrat + 3 ebem Norm.-Salzs. + Wasser zu 20 ebem Lösung	$[\alpha]_D = -215{,}8$	$[\alpha]_D = -131{,}3$
0,8 g Tartrat + 6 ebem Norm.-Salzs. + Wasser zu 20 ebem Lösung	$[\alpha]_D = -211{,}5$	$[\alpha]_D = -129{,}6$
1,2 g Tartrat + 9 ebem Norm.-Salzs. + Wasser zu 20 ebem Lösung	$[\alpha]_D = -207{,}8$	$[\alpha]_D = -128{,}1$

Mit Hülfe dieser Zahlen lässt sich die procentische Zusammensetzung eines Gemisches der beiden Tartrate ermitteln, welches aus einer Flüssigkeit ausgefällt und getrocknet worden war. Man löst von demselben 0,4; 0,8 oder 1,2 g in 3; 6 oder 9 ebem Normalsalzsäure, verdünnt mit Wasser zu 20 ebem, und bestimmt bei der Temperatur 17° die specifische Drehung. Wird diese mit M bezeichnet, und ist x der gesuchte Procentgehalt an Chinintartrat, so ergiebt sich der letztere aus einer der folgenden Formeln:

Concentration 0,4 $\quad x = \dfrac{100\,(M - 131{,}3)}{215{,}8 - 131{,}3}$,

Concentration 0,8 $\quad x = \dfrac{100\,(M - 129{,}6)}{211{,}5 - 129{,}6}$,

Concentration 1,2 $\quad x = \dfrac{100\,(M - 128{,}1)}{207{,}8 - 128{,}1}$.

[1]) Oudemans, Liebig's Ann. **182**, 63, 65.

Eine Anzahl von Oudemans ausgeführter Versuche zeigten, dass die obige Berechnung den Gehalt an Chinin meistens etwas zu hoch liefert. So wurden beispielsweise folgende Resultate erhalten:

Concentration	Beobachtete specifische Drehung	Chinintartrat berechnet aus der specif. Drehung	Wirklicher Gehalt an Chinintartrat	Differenz
0,4	152,5°	25,1 Proc.	25,0 Proc.	+ 0,1
	165,7	40,7 „	39,7 „	+ 1,0
	183,5	61,8 „	60,0 „	+ 1,8
	195,3	75,7 „	75,2 „	+ 0,5
	203,3	85,2 „	85,2 „	0
0,8	150,2°	25,0 Proc.	25,3 Proc.	— 0,3
	170,8	50,3 „	50,0 „	+ 0,3
	183,7	66,0 „	64,3 „	+ 1,7
	195,3	80,2 „	79,6 „	+ 0,6
	195,1	80,0 „	80,2 „	— 0,2
1,2	147,5°	24,3 Proc.	24,9 Proc.	— 0,6
	171,3	54,1 „	54,6 „	— 0,5
	189,1	76,4 „	75,4 „	+ 1,0

VII.

Rotationsconstanten activer Körper.

§. 108. Die nachfolgende Zusammenstellung von Rotationsbestimmungen erstreckt sich nur auf diejenigen Substanzen [1]), über welche richtig ausgeführte, d. h. von folgenden Angaben begleitete Beobachtungen vorliegen:

1. Bezeichnung des Lichtstrahls (meist D oder j).
2. Natur des Lösungsmittels.
3. Concentration oder Procentgehalt der benutzten Lösungen.
4. Temperatur, bei welcher der Drehungswinkel bestimmt wurde. (In einigen Fällen musste wegen mangelnder Angabe hiervon abgesehen werden.)
5. Bei Interpolationsformeln die Grenzen ihrer Gültigkeit.

Wenn diesen Anforderungen entsprochen ist, so haben, wie schon §. 40 bemerkt, die bezüglichen specifischen Rotationen den Werth, dass sie bei genauer Innehaltung der nämlichen Versuchsverhältnisse ein charakteristisches Merkmal für die Substanz abgeben, und als solches zur Feststellung deren Natur sowie zur Prüfung auf Reinheit dienen können. Ausserdem lassen sich dieselben zu nachstehenden Zwecken verwenden:

a) In denjenigen Fällen, in welchen sich die specifische Drehung eines activen Körpers mit der Concentration seiner Lösungen nur wenig ändert, zur wenigstens annähernden Gehaltsbestimmung des letzteren. Hat man den Drehungswinkel α einer beliebigen Lösung in einer Röhre von l dm Länge bestimmt, so folgt die Anzahl Gramme c activer Substanz in 100 cbcm aus:

[1]) Auf gänzliche Vollständigkeit macht das Verzeichniss keinen Anspruch; es ist möglich, dass einige Substanzen, über welche genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt, der Aufsuchung entgangen sind.

$$c = \frac{\alpha \,.\, 100}{[\alpha] \,.\, l}.$$

In gleicher Weise könnte die Menge eines festen activen Körpers in Gemischen desselben mit inactiven Substanzen ermittelt werden, indem man eine abgewogene Quantität p zu einem bestimmten Volum v cbcm löst. Dann ist der Procentgehalt des festen Gemenges:

$$x = \frac{\alpha \,.\, v \,.\, 100}{[\alpha] \,.\, l \,.\, p}.$$

Dabei ist jedoch vorausgesetzt, dass die gleichzeitig in Lösung gehenden inactiven Bestandtheile keinen Einfluss auf die specifische Drehung des activen Körpers ausüben.

b) In gewissen Fällen zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung von Gemischen zweier activer Substanzen, in der Art, wie dies §. 106 und 107 bei den China-Alkaloiden erörtert worden ist.

Zur Vergleichung des Rotationsvermögens verschiedener activer Körper unter einander sind dagegen die betreffenden Zahlen durchaus nicht verwendbar, da sie sich nur auf Lösungen von bestimmter Zusammensetzung beziehen, und nicht die wirkliche specifische Drehung der reinen Substanzen angeben.

Alle in der Folge mitgetheilten specifischen Rotationen gelten für diejenige Zusammensetzung, welche durch die beigefügte chemische Formel der activen Substanz ausgedrückt ist, also bei Körpern mit Krystallwasser mit Einschluss des letztern. Will man in diesem Falle die specifische Drehung der wasserfreien Verbindung wissen, so berechnet sich diese aus der Formel:

$$[\alpha]_{\text{wasserfrei}} = \frac{M}{m} [\alpha]_{\text{wasserhaltig}},$$

worin M das Moleculargewicht der wasserhaltigen und m dasjenige der wasserfreien Substanz.

In Betreff der Zeichen ist zu bemerken, dass wie früher bedeutet:

$[\alpha]_D$, $[\alpha]_j$ die specifische Drehung für den Strahl D, resp. die Uebergangsfarbe j.

α den Drehungswinkel für eine Schicht von 1 dm.

c (Concentration) die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 cbcm Lösung.

p (Procentgehalt) die Anzahl Gramme activer Substanz in 100 g Lösung.

d das specifische Gewicht der Lösung.

t die Temperatur bei der Rotationsbestimmung.

Bezüglich der überall beigefügten Literaturangaben sind folgende Abkürzungen angewandt worden:

L. A.: Liebig's Annalen der Chemie (u. Pharm.).

J. P. C.: Journal für praktische Chemie.

D. C. G.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.

R. Z. J.: Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie des deutschen Reichs.

A. C. P.: Annales de chimie et de physique.

C. R.: Comptes rendus etc.

J. B.: Jahresbericht der Chemie. Giessen.

§. 109. *Zuckerarten*, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Rechtsdrehend. Lösungen in Wasser.

Tollens (D. C. G. 1877, 1403) gibt die Formeln:

1. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 17,5° bezogen auf Wasser von 4°. Drehung bei 20°.

$p = 4$ bis 18. $[\alpha]_D = 66{,}810 - 0{,}015553\ p - 0{,}000052462\ p^2$
$p = 18$ bis 69. $[\alpha]_D = 66{,}386 + 0{,}015035\ p - 0{,}0003986\ p^2$.
$q = 82$ bis 96. $[\alpha]_D = 64{,}730 + 0{,}026045\ q - 0{,}000052462\ q^2$
$q = 31$ bis 82. $[\alpha]_D = 63{,}904 + 0{,}064686\ q - 0{,}0003986\ q^2$.

2. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 17,5° bezogen auf Wasser von 17,5°. Drehung bei 20°.

$p = 5$ bis 18. $[\alpha]_D = 66{,}727 - 0{,}015534\ p - 0{,}000052396\ p^2$
$p = 18$ bis 69. $[\alpha]_D = 66{,}303 + 0{,}015016\ p - 0{,}0003981\ p^2$.

Schmitz (D. C. G. 1877, 1414. R. Z. J. 1878, 48) gelangte aus den §. 37 angeführten Beobachtungen zu den Formeln:

1. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°. Drehung bei 20°.

$q = 35$ bis 98. $[\alpha]_D = 64{,}156 + 0{,}051596\ q - 0{,}00028052\ q^2$.

2. Specifisches Gewicht der Lösungen bei 20° bezogen auf Wasser von 17,5°. Drehung bei 20°.

$c = 10$ bis 86. $[\alpha]_D = 66{,}453 - 0{,}0012362\ c - 0{,}00011704\ c^2$
$c = 3$ bis 28. $[\alpha]_D = 66{,}639 - 0{,}020820\ c + 0{,}00034603\ c^2$
$c = 3$ bis 28. $[\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}0084153\ c$.

Hesse (L. A. 176, 97) fand für:

$c = 0$ bis 10. $[\alpha]_D = 68{,}65 - 0{,}828\ c + 0{,}115415\ c^2 - 0{,}0054167\ c^3$.

Ohne Berücksichtigung der Veränderlichkeit der Rotation sind früher folgende Werthe für $[\alpha]_D$ gegeben worden[1]):

---

[1]) Da die von Girard und Luynes sowie von Calderon für Zuckerlösungen mit $c = 10$ bis 20 gefundene specifische Drehung $[\alpha]_D = 67{,}1$ bis 67,3 erheblich von der Zahl 66,5, welche Tollens und Schmitz gefunden hatten, abweicht, so hat Tollens (D. C. G. 1878, 1800) nochmals chemisch reinen Rohrzucker dargestellt, und verschiedene Krystallisationen desselben untersucht. Er findet aber wieder für $c = 10$ den Werth $[\alpha]_D = 66{,}48$. (Specifisches Gewicht der Zuckerlösungen bei 17,5° bezogen auf Wasser von 4°.) Die Zahl 67 ist entschieden zu hoch.

Beobachter	c	$[\alpha]_D$	
Arndtsen	77,394	67,02	A. C. P. (3) 54, 403.
„	47,276	67,33	A. C. P. (3) 54, 403.
„	33,891	66,86	A. C. P. (3) 54, 403.
Stefan	33,762	66,37	Wiener Ak. 52, II, 486.
Wild	30,276	66,42	Polaristrob. Bern 1865.
Weiss	30,090	65,98	Wiener Ak. 69, III, 162.
Tuchschmid	27,441	66,48	J. P. C. (2) 2, 235.
Stefan	21,608	66,75	a. a. O.
Calderon	19,971	67,08	C. R. 83, 393.
Krecke	16,470	67,02	Dissert. Utrecht. 1867.
Girard u. Luynes . .	16,350	67,31	C. R. 80, 1354.
Weiss	14,570	66,04	a. a. O.
Stefan	10,375	66,12	a. a. O.
Calderon	9,986	67,12	a. a. O.
Oudemans.	5,877	66,90	Pogg. Ann. 148, 350.

Die specifische Drehung für verschiedene Strahlen ist nach dem *Broch*'schen Verfahren bestimmt worden von *Arndtsen* (A. C. P. (3) 54, 403) nnd *Stefan* (Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 52, II, 486).

Arndtsen erhielt bei Anwendung von Lösungen mit 30 bis 60 Proc. Zucker im Mittel:

Linie	C	D	E	b	F	e
$[\alpha]$	53,41	67,07	85,41	88,56	101,38	126,33

Stefan findet für Lösungen mit $p = 10$ bis 30 Proc. im Mittel:

Linie	A	a	B	C	D
$[\alpha]$	38,47	43,32	47,56	52,70	66,41
Linie	E	b	F	G	H
$[\alpha]$	84,56	87,88	101,18	131,96	157,06

Die letzteren Werthe lassen sich wiedergeben durch die Gleichung: $[\alpha] = \frac{2538}{\lambda^2} - 5{,}58$, worin die Wellenlänge λ in Zehntausendsteln des Millimeters zu nehmen ist.

Für die Uebergangsfarbe wurde gefunden:

$p = 25.\ [\alpha]_j = 72{,}92$
$p = 50.\ [\alpha]_j = 72{,}61$
$p = 65.\ [\alpha]_j = 70{,}59$
} *Biot* (Mém. de l'Acad. 13, 118).

$c = 10$ bis 20. $[\alpha]^j = 73{,}20$. *Calderon* (C. R. 83, 393).

Ist nach *Montgolfier* (§. 18, S. 43) bei Zucker das Verhältniss von $\alpha_D : \alpha_j = 1 : 1{,}129$, so ergibt sich, wenn $[\alpha]_D = 66{,}5$ gesetzt wird,

$[\alpha]_j = 75{,}08$. — Mit dem *Weiss*'schen Coefficienten 1,034 (§. 18) resultirt $[\alpha]_j = 68{,}76$.

Die *Stefan*'sche Dispersionsformel gibt für $\lambda_j = 5{,}5$ den Werth $[\alpha]_j = 78{,}32$.

In alkoholischer Lösung zeigt der Rohrzucker ein stärkeres Drehungsvermögen als in wässeriger (R. Z. J. 1877, 803). *Hesse* (L. A. 176, 97) fand bei Anwendung von 50 vol.-proc. Alkohol für $c = 5$, $t = 15^0$: $[\alpha]_D = 66{,}70$. Weitere Bestimmungen sind nicht ausgeführt.

Schwefelsäure scheint die Rotation zu vermehren. *Hesse* (L. A. 196, 97) erhielt bei dem Verhältniss von 1 Mol. Zucker ($c = 6$) auf 1 Mol. H_2SO_4 + Wasser zu 100 cbcm, bei $t = 15^0$: $[\alpha]_D = 66{,}67$.

Alkalien vermindern die specifische Drehung des Rohrzuckers. 1 Mol. Zucker + 1 Mol. Na_2O . $c = 5$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 66{,}00$. *Hesse* (L. A. 176, 97).

Nach *Sostmann* (R. Z. J. 1866, 272) geben die saccharimetrischen Bestimmungen bei Gegenwart von Alkalien den Zuckergehalt um folgende Werthe zu niedrig:

Alkali	In Lösungen von der Concentration:		
in 100 cbcm Lösung	$c = 5$	$c = 10$	$c = 20$ bis 25
1 g Kali (K_2O)	0,426	0,650	0,915
1 g Natron (Na_2O)	0,450	0,907	1,217

Pellet (R. Z. J. 1877, 1036) findet folgende Zahlen:

	$c = 5{,}4$	$c = 17{,}3$
1 g Aetzkali (KOH)	0,170	0,500
1 g Aetznatron (NaOH)	0,140	0,450
1 g Ammoniak	0,073	0,085

Kalk bewirkt eine erhebliche Drehungsverminderung. *Müntz* (R. Z. J. 1876, 737) giebt folgende Beobachtungen:

Reiner Zucker.	$c = 10$.	$[\alpha]_D = 67{,}0$
Mit 0,409 g	$= 1/4$ Mol. Kalk	„ 64,9
„ 0,818 „	$= 1/2$ „ „	„ 61,3
„ 1,637 „	$= 1$ „ „	„ 56,9
„ 3,274 „	$= 2$ „ „	„ 51,8

Mit Bezug auf saccharimetrische Bestimmungen wurde gefunden, dass 1 Thl. Kalk die Drehung aufhebt:

von 0,64 Thln. Zucker nach *Jodin* (C. R. 58, 613).
„ 0,79 „ „ „ *Dubrunfaut*.
„ 1,12 „ „ „ *Bodenbender* (R. Z. J. 1865, 167).
„ 1,22 „ „ „ *Stammer* (Dingler, P. J. 156, 40).
„ 1,25 „ „ „ *Michaelis* (Dingler, P. J. 124, 358).
„ 0,90 „ „ bei Lösungen mit $c = 5{,}4$ } *Pellet*
„ 1,00 „ „ „ „ „ $c = 17{,}3$ } (R. Z. J. 1877, 1036).

Durch Neutralisation mit Essigsäure soll die Verminderung verschwinden.

Baryt und Strontian bringen gleichfalls Abnahme hervor.

1 Thl. Baryt hebt die Drehung auf von 0,426 Thln. Zucker nach *Bodenbender*.
1 „ „ „ „ „ „ „ 0,190 „ „ wenn $c = 5{,}4$ } *Pellet.*
1 „ „ „ „ „ „ „ 0,430 „ „ wenn $c = 17{,}3$ }
1 „ Strontian „ „ „ „ „ 0,597 „ „ nach *Bodenbender*.

Alkalisalze wirken ebenso vermindernd. *Müntz* (R. Z. J. 1876, 735) hat die Einwirkung folgender Salze auf die specifische Rotation, welche für den reinen Zucker constant zu $[\alpha]_D = 67{,}0$ angenommen wurde, untersucht:

Zusatz von:		Concentration der Zuckerlösungen		
		$c = 5$	$c = 10$	$c = 20$
Kochsalz	5 g	$[\alpha]_D = 66{,}1$	$[\alpha]_D = 66{,}2$	$[\alpha]_D = 66{,}3$
	10 „	65,3	65,3	65,6
	20 „	63,8	63,7	61,0
	25 „	—	62,8	—
Soda (wasserfrei)	2,5 g	—	65,2	—
	5 „	—	63,8	63,8
	10 „	—	62,1	62,6
	15 „	—	60,4	59,8
	20 „	—	58,5	58,1
Borax (wasserfrei)	0,5 g	—	65,9	—
	1 „	64,7	65,0	—
	2 „	62,7	63,5	—
	3 „	62,1	62,5	64,2
	4 „	—	61,6	—
	5 „	60,8	61,1	63,0
	7 „	—	—	62,2

Die Concentration von Zuckerlösungen wird durch das Saccharimeter bei Gegenwart von 1 g verschiedener Alkalisalze um folgende Beträge zu klein gefunden:

Kaliumcarbonat	0,143 bei $c = 10$	*Sostmann* (R. Z. J. 1866, 272).
„ „	0,185 „ $c = 20$ bis 25	
„ „	0,044 „ $c = 5{,}4$	*Pellet* (R. Z. J. 1877, 1036).
„ „	0,065 „ $c = 17{,}3$	
Natriumcarbonat	0,093 „ $c = 10$	*Sostmann.*
„ „	0,254 „ $c = 20$ bis 25	
„ „	0,040 „ $c = 5{,}4$	*Pellet.*
„ „	0,132 „ $c = 17{,}3$	
Ammoniumcarbonat	0,040 „ $c = 5{,}4$	*Pellet.*
„ „	0,067 „ $c = 17{,}3$	
Natriumphosphat (krystallisirt)	0,016 „ $c = 5{,}4$	*Pellet.*
	0,036 „ $c = 17{,}3$	

Bleiacetat soll selbst bei einem Zusatz von 25 g auf 100 cbem Zuckerlösung keine Veränderung der Rotation hervorbringen. *Müntz* (R. Z. J. 1876, 737).

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rechtsdrehend.

Die frisch dargestellte wässerige Lösung zeigt Birotation (§. 27). Für die nach dem Erhitzen der Flüssigkeit eingetretene constante Drehung fand *Hesse* (L. A. 176, 100):

$c = 2$ bis 12. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 54{,}54 - 0{,}557\,c + 0{,}05475\,c^2 - 0{,}001774\,c^3$.

Alkalien vermindern die specifische Rotation erheblich:

Aeetylderivate des Milchzuckers. *Schützenberger* (L. A. 160, 91).

1) $C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$: Wasser. $c = 7{,}46$. $[\alpha]_D = 50{,}1$
2) $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$: Alkohol. $c = 2{,}18$. $[\alpha]_D = 32$
„ „ „ $c = 9{,}68$. $[\alpha]_D = 31$.

Mycose. Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2\,H_2O$. Rechtsdrehend.

Das Rotationsvermögen der wässerigen Lösung ändert sich nicht bei 24 stündigem Stehen.

Mycose. $c = 10{,}03$. $[\alpha]_j = 173{,}2$. *Mitscherlich* (L. A. 106, 17).

Trehalose. $c = 8{,}4$ bis $14{,}8$. $t = 15^0$. $[\alpha]_j = 199$ (wasserfrei 220). *Berthelot* (A. C. P. [3]. 55, 276).

Melitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. $c = 17{,}27$. $t = 25^0$. $[\alpha]_j = 88$ (wasserfrei 102). *Berthelot* (A. C. P. [3] 46, 69).

Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. $c = 18{,}6$ wasserfreie Substanz. $t = 20^0$. $[\alpha]_j = 94{,}1$ (wasserfrei), 89,4 wasserhaltig. *Berthelot* (A. C. P. [3] 55, 284).

Wasser. c nicht angegeben. $[\alpha]_D = 88{,}8$ (wasserhaltig). $[\alpha]_j = 94{,}8$ (wasserfrei). *Villiers* (A. C. P. [5] 12, 434).

§. 110. *Zuckerarten*, $C_6H_{12}O_6$.

Glycose. Dextrose, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Rechtsdrehend.

Die frisch in der Kälte dargestellte Lösung zeigt Birotation (§. 27). Die folgenden Zahlen beziehen sich alle auf die constant gewordene niedrige Drehung.

Die genauesten Bestimmungen sind diejenigen von *Tollens* (§. 38), welche zu folgenden Formeln führten:

Für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Wässerige Lösung. $t = 20^0$.

$p = 8$ bis 91. $[\alpha]_D = 47{,}925 + 0{,}015534\ p + 0{,}0003883\ p^2$

$q = 9$ „ 92. $[\alpha]_D = 53{,}362 - 0{,}093194\ q + 0{,}0003883\ q^2$.

Für $C_6H_{12}O_6$.

$p = 7$ bis 83. $[\alpha]_D = 52{,}718 + 0{,}017087\ p + 0{,}0004271\ p^2$

$q = 17$ „ 93. $[\alpha]_D = 58{,}698 - 0{,}10251\ q + 0{,}0004271\ q^2$.

Hoppe-Seyler (Med. chem. Untersuchungen 1, 163) bestimmte die specifische Drehung von Harnzucker nach der *Broch*'schen Methode unter Anwendung einer Lösung mit $c = 36{,}277$ wasserfreier Substanz und fand:

für die Strahlen	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*
$[\alpha]$	42,45	53,45	67,9	71,8	81,3 (?).

Bei späteren Versuchen erhielt *Hoppe-Seyler* (Fresenius, Zeitsch. f. analyt. Ch. 14, 305) für Harnzuckerlösungen mit $c = 14$ bis 29 den mittleren Werth $[\alpha]_D = 56{,}4$ (wasserfreie Substanz).

Hesse (L. A. 176, 102) hat die specifische Drehung $[\alpha]_D$ verschiedener Glycosearten untersucht und findet bei $t = 15^0$:

Glycosehydrat c	Honigzucker	Traubenzucker	Stärkezucker	Salicinzucker
1	49,77	—	50,00	50,00
3	47,33	47,87	48,03	48,48
6	46,58	—	46,79	47,96
12	46,34	—	46,83	47,66
Anhydrid	—	51,78	51,67	51,80
	—	für $c = 2{,}8$	für $c = 3$	für $c = 2{,}5$

Diese Zucker sind also unter einander identisch. Daran schliesst sich noch der Amygdalinzucker an, für welchen bei $c = 2$: $[\alpha]_D$

= 49,25 (Hydrat) resultirte. — Dagegen zeigt das Phloridzinzuckerhydrat eine niedrigere Drehung, nämlich für $c = 3$: $[\alpha]_D = 40{,}9$, und für $c = 6$: $[\alpha]_D = 40{,}08$. Ein anderes Präparat gab bei $c = 8$: $[\alpha]_D = 39{,}9$, und bei $c = 10{,}52$: $[\alpha]_D = 39{,}7$. *Hesse* (L. A. 192, 174).

Für die Uebergangsfarbe $[\alpha]_j$ waren angegeben worden: 52 *Bondonneau.* — 52,5 *Clergct. Listing.* — 53,2 *Dubrunfaut.* — 55,1 *Pasteur.* — 56 *Berthelot.* — 57 *Schmidt.* — 57,4 *Béchamp.* — 57,7 *Jodin.*

Kalk erniedrigt die Drehung. Eine Lösung, welche in 100 ebem auf 6,9 g Traubenzucker 0,98 g Kalk enthielt, gab $[\alpha]_j = 33{,}3$. *Jodin* (C. R. 58, 613).

Fruchtzucker. Laevulose, $C_6H_{12}O_6$. Linksdrehend.

Die Beobachtungen hierüber sind sehr unvollständig, indem der Einfluss der Concentration nicht untersucht ist. Die Substanz zeigt eine starke Abnahme der Drehung bei steigender Temperatur. Für die aus Invertzucker mittelst des Kalkverfahrens abgeschiedene Laevulose fand *Dubrunfaut* (C. R. 42, 901) folgende Werthe (c nicht angegeben):

t	14^0	52^0	90^0
$[\alpha]_j =$	— 106	— 79,5	— 53

Ueber 90^0 soll eine Veränderung der Lösung eintreten.

Nach *Neubauer* (D. C. G. 1877, 829) ist bei der Temperatur 14^0 $[\alpha]_D = -100$ (c nicht angeführt).

Jodin (C. R. 58, 613) giebt folgende Zahlen (t nicht angeführt. 14^0?):

Lösung in Wasser	$c = 12{,}8$	$[\alpha]_j = -104$
„ „ Alkohol	$c = 12{,}8$	$[\alpha]_j = -92$.

Kalk bewirkt eine starke Abnahme der Drehung. Eine Lösung mit $c = 5$: $[\alpha]_j = -106$ gab nach Zusatz von 0,64 Kalk : $[\alpha]_j = -63$. *Jodin.*

Invertzucker, $C_6H_{12}O_6$. Linksdrehend.

Die Drehung nimmt mit steigender Temperatur rasch ab. *Dubrunfaut* (C. R. 42, 901) findet für eine Lösung von nicht angegebener Concentration:

t	14^0	52^0	90^0
$[\alpha]_j =$	— 26,65	13,33	0

Aus Beobachtungen von *Tuchschmid* (J. P. C. [2] 2, 235) ergiebt sich, dass eine wässerige Invertzuckerlösung mit $c = 17{,}21$ bei 0^0 die specifische Rotation $[\alpha]_D = -27{,}9$ hat, und dass diese mit steigender Temperatur nach der Formel $[\alpha]_D^t = -(27{,}9 - 0{,}32\,t)$ abnimmt. Hiernach muss bei $t = 87{,}2^0$ die Drehung Null werden.

Alkohol vermindert nach *Jodin* (C. R. 58, 613) die Linksdrehung des Invertzuckers erheblich, und beim Erwärmen kann dieselbe in Rechtsdrehung übergehen. Ebenso bewirkt Kalk eine Abnahme.

Nach *Maumené* (C. R. 80, 1139) wird der Invertzucker nur dann von übereinstimmenden Eigenschaften erhalten, wenn bei seiner Dar-

stellung genau gleiche Mengen Wasser und Säure, sowie gleiche Temperatur, Dauer der Einwirkung und Art der Neutralisation angewandt werden.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$. Rechtsdrehend.

Zeigt Birotation. Ist nach *Fudakowski* (Med. chem. Untersuchungen von Hoppe-Seyler 1, 164) ein Gemenge von zwei verschieden stark drehenden Zuckerarten.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 23{,}9$. $[\alpha]_j = -46{,}9$. *Berthelot*, *Pelouze* (A. C. P. [3] 35, 222).

§. 111. *Mannitgruppe.*

Mannit, $C_6H_{14}O_6$. Zeigt nach *Pasteur* (C. R. 77, 1192) und *Bouchardat* (C. R. 80, 120 — A. C. P. [5] 6, 100) in wässeriger Lösung ($c = 15$) bei Anwendung von 3 bis 4 m langen Röhren eine Linksablenkung von 0,1 bis 0,3°, woraus $[\alpha]_j = -0{,}03$. *Vignon* (A. C. P. [5] 2, 433) sowie *Müntz* und *Aubin* (A. C. P. [5] 10, 533) halten den Mannit für inactiv.

Bei Zusatz von verschiedenen Substanzen wird die wässerige Mannitlösung activ, und zwar rechtsdrehend namentlich durch Borsäure, Borax und borsauren Kalk, schwächer durch Chlornatrium und Natriumsulfat; linksdrehend durch Aetzkali, Aetznatron, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrarsenat, Kalk, Baryt, Magnesia. Nach der Sättigung mit Essigsäure bleibt die Flüssigkeit schwach linksdrehend oder es entsteht geringe Rechtsdrehung. Schwefelsäure oder Essigsäure selbst in starken Mengen zu der Mannitlösung gesetzt, erzeugen keine Activität (*Bouchardat*, *Vignon*, *Müntz* und *Aubin*, l. c.).

Der Mannit liefert active Derivate, z. B. rechtsdrehend: Nitromannit, Diacetyl- und Hexacetylmannit. Linksdrehend: Mannitdichlorhydrin.

Mannitan ist ein nach der Art seiner Darstellung wechselndes Gemisch von rechts- und linksdrehenden Isomeren. *Bouchardat.*

Der durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf inactive Glycose, Invertzucker, Dextrose, Laevulose (aus Invertzucker oder Inulin) erhaltene Mannit ist ebenso inactiv, wie derjenige aus der Manna. Alle diese Präparate werden aber durch Zusatz von Borax oder Ueberführung in Nitromannit activ (*Müntz* und *Aubin*).

Nitromannit, $C_6H_8(O.NO_2)_6$. Rechtsdrehend.

Aether. $p = 4{,}2$. $[\alpha]_j = 70{,}2$. *Krecke* (Arch. Néerl. VII, 1872).
Alkohol. $p = 2$. $[\alpha]_j = 63{,}7$. „ „ „
Alkohol. $c = 7{,}5$. $[\alpha]_D = 40$. *Krusemann* (D. C. G. 1876, 1468).

Durch Behandeln mit Schwefelammonium geht der Nitromannit wieder in inactiven (?) Mannit über, welcher durch Einwirkung von Salpetersäure aufs neue activ wird. *Loir* (Bull. soc. chim. 1861, 113). *Krecke*, l. c.

Dulcit ist inactiv. *Biot. Jaquelain* (J. B. 1850, 536). — Die Acetylderivate von Dulcit und Dulcitan drehen schwach nach rechts. *Bouchardat* (A. C. P. [4], 27; 68, 145).

Isodulcit, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. $c = 10{,}2$. $[\alpha]_j = 7{,}6$. *Hlasiwetz* und *Pfaundler* (L. A. 127, 362).

Quercit, $C_6H_{12}O_5$. Rechtsdrehend.

Wasser. $c = 1$ bis 10. $t = 16^0$. $[\alpha]_D = 24{,}3$. Temperatur ohne Einfluss. *Prunier* (Bull. soc. chim. 28, 555 und C. R. 85, 808).

§. 112. *Kohlenhydrate*, $(C_6H_{10}O_5)_n$.

Die Angaben über das Drehungsvermögen der hierher gehörigen Körper weichen so stark von einander ab, dass dasselbe durchaus nicht als charakteristisches Merkmal benutzt werden kann.

Cellulose, gelöst in Cadmiumoxyd- oder Zinkoxydammoniak (durch Behandlung einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak mit Cadmium oder Zink als farblose Flüssigkeit erhalten) ist inactiv. *Kreeke* (Arch. Nécrl. VI, 1871). — Collodium verhält sich nach *Kreeke* inactiv, nach *Schützenberger* (L. A. 160, 77) ist es rechtsdrehend.

Stärke mit Wasser, Kalilauge oder Chlorzinklösung einige Stunden gekocht giebt rechtsdrehende Flüssigkeiten. Für $p = 2{,}22$ bis $3{,}88$. $[\alpha]_j = + 211^0$. — Mit verdünnter Schwefelsäure bei 100^0 gelöste Stärke giebt zuerst $[\alpha]_j = 216$, die Drehung vermindert sich aber rasch durch Bildung von Dextrin und Dextrose. *Béchamp* (A. C. P. [3] 48, 458).

Glycogen. Rechtsdrehend. Verschiedene Modificationen. $[\alpha]_j = + 140$ bis 211. *Tichanowitsch. Stscherbakoff* (J. B. 1870, 848).

Inulin. Linksdrehend. Die Angaben für Dahlien- und Alant-Inulin schwanken zwischen $[\alpha]_j = - 26$ bis 72. — Inuloid $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ von *Popp* (L. A. 156, 190) $c = 2$. $[\alpha]_j = - 30{,}5$.

Ueber das Drehungsvermögen von Essigsäure-Estern der Cellulose, Stärke, Glycogen und Inulin liegen Bestimmungen von *Schützenberger* (L. A. 160, 74) vor.

Dextrin. Rechtsdrehend. Die Angaben schwanken zwischen $[\alpha]_j = 139$ bis 213.

Gummi. Arabinsäure. Die im Handel vorkommenden Sorten von *Gummi arabicum* sind theils rechts-, theils linksdrehend. *Scheibler* (D. C. G. 1873, 618) fand für fünf Proben bei Anwendung wässeriger Lösungen mit $c = 5$ die specifischen Drehungen $[\alpha]_j = + 37{,}3$; $+ 46{,}1$; $- 28{,}8$; $- 29{,}2$; $- 30{,}0$. — Beim Erwärmen mit verdünnter

Schwefelsäure werden die Lösungen rechtsdrehend durch Bildung von Gummizucker (Arabinose), $C_6H_{12}O_6$.

Das Gummi der Runkelrüben ist vorwiegend linksdrehend, doch kommt dasselbe in gewissen Jahrgängen sowie einzelnen Rüben auch rechtsdrehend vor. *Scheibler* l. c.

Rechtsdrehendes Gummi ist ferner gefunden worden in der Hirschtrüffel, linksdrehendes in der Queckenwurzel. *Ludwig* (J. B. 1869, 791; 1872, 803).

§. 113. *Glycoside.*

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 1$ bis 3. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(65{,}17 - 0{,}63\,c)$. *Hesse* (L. A. 176, 116).
Wasser. $p = 2{,}78$. $[\alpha]_j = -73{,}4$. *Biot* und *Pasteur* (C. R. 34, 607).

Populin, $C_{20}H_{22}O_8$. Linksdrehend.

Wasser. $p = 1$. $[\alpha]_j = -53$. *Biot* und *Pasteur* l. c.

Phloridzin, $C_{21}H_{30}O_{11} + 2\,H_2O$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1$ bis 5. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -(49{,}40 + 2{,}41\,c)$. *Hesse* (L. A. 176, 117).

Alkohol. $p = 4{,}6$. $[\alpha]_D = -52$
Holzgeist. $p = 3{,}9$. $[\alpha]_D = -52$
} *Oudemans* (L. A. 166, 69).

§. 114. *Derivate der Zuckerarten.*

Ausser den im Vorhergehenden schon erwähnten Salpetersäure- und Essigsäure-Estern gehören hierhin der active Amylalkohol und die active Milchsäure.

Activer Amylalkohol. Linksdrehend.

Käuflicher Gährungsamylalkohol zeigte für eine Schicht von 1 dm den Drehungswinkel $\alpha_D = -1{,}97$, *Le Bel*; $\alpha_D = -2{,}76$ (— 40 Theilstr. *Ventzke* für 5 dm). *Ley.*

Für den in demselben enthaltenen activen Amylalkohol, nach *Pasteur's* oder *Le Bel's* Verfahren von beigemengtem inactiven Amylalkohol möglichst befreit, liegen folgende Bestimmungen vor:

a) Präparate nach der *Pasteur*'schen Methode durch fractionirte Krystallisation von amylschwefelsaurem Baryt gewonnen.

	Drehungswinkel für eine Schicht von 1 dm	Specif. Gewicht	Specif. Drehung $[\alpha]_D$	Siedepunkt	Beobachter
1	$\alpha_j = -4^0$	—	—	127—128°	*Pasteur* (C. R. 41, 29
2	$\alpha_j = -3{,}4$	—	—	128	*Pedler* (L. A. 147, 24
3	$\alpha_D = -3{,}18$ (46 Theilstr. *Ventzke* für 5 dm)	0,808 bei 15°	— 3,9	128	*Ley* (D. C. G. 1873, 1365).
4	$\alpha_D = -1{,}4$ bis 1,6 (20 bis 23 Thlstr. *Ventzke* für 5 dm) . .	0,812 bei 19°	— 1,8	127,5	*Erlenmeyer* und *He* (L. A. 160, 283).
5	$\alpha_D = -0{,}92$ (8,5 Theilstr. *Soleil* für 2 dm) [1]	0,825 bei 0°	— 1,1	130	*Pierre* und *Puchot* (C. R. 76, 1332).

b) Amylalkohol, gereinigt nach *Le Bel* durch wiederholte Behandlung mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, wobei der inactive Theil zuerst in Amylchlorid übergeht und abdestillirt werden kann. Siedepunkt 127°.

$\alpha_D = -4{,}53$ bis 4,63 für 1 dm. (Specifisches Gewicht nicht angegeben; setzt man dasselbe = 0,81, so wird $[\alpha]_D = -5{,}6$ bis 5,7.) *Le Bel* (Bull. soc. chim. (2) 21, 542).

Durch wiederholte Destillation mit Aetzkali, rascher mit Natrium wird der active Amylalkohol inactiv. *Le Bel* (Bull. soc. chim. [2] 25, 545). — Links-Amylalkohol soll durch wiederholte Destillation mit Aetznatron rechtsdrehend werden. $\alpha_D = +2^0$ für 1 dm. *Beignes Bakhoven* (Pogg. Erg.-Bd. 6, 329). Gegen diese Angabe *Le Bel* (Bull. soc. chim. [2] 25, 199) und *Balbiano* (D. C. G. 1876, 1692).

Nach *Pierre* und *Puchot* soll wasserhaltiger Amylalkohol stärker drehen als wasserfreier. *Ley* (D. C. G. 1873, 1370) hat diese Angabe nicht bestätigt gefunden.

---

[1] 1^0 *Ventzke* (Strahl *j*) = 0,3457 Kreisgraden für den Strahl *D*.
1^0 *Soleil* (Strahl *j*) = 0,2167 Kreisgraden für den Strahl *D*.

Derivate des activen Amylalkohols.

Active Valeriansäure. Rechtsdrehend.
a) aus Linksamylalkohol.

Drehungswinkel für eine Schicht von 1 dm	Specif. Gewicht	Specif. Drehung $[\alpha]_D$	Siedepunkt	Beobachter
$\alpha_D = 8{,}60$	—	—	170	*Pedler* (L. A. 147, 246).
$\alpha_D = 2{,}7$ bis $2{,}76$ (39 bis 40^0 *Ventzke* für 5 dm)	—	—	168 — 171	*Erlenmeyer* u. *Hell* (L. A. 160; 284, 293).
$\alpha_D = 3{,}37$ ($48{,}7^0$ *Ventzke* für 5 dm)	0,933 bei $19{,}5^0$	+ 3,6	173	
$\alpha_D = 4{,}24$ ($61{,}2^0$ *Ventzke* für 5 dm)	0,917 bei 15^0	+ 4,6	173	*Ley* (D. C. G. 1873, 1368).
$\alpha_D = 3{,}12$ (45^0 *Ventzke* für 5 dm) .	0,917 bei 15^0	+ 3,4	174 — 175	
$\alpha_D = 0{,}54$ (5^0 *Soleil* für 2 dm) . .	0,947 bei 0^0	+ 0,6	178	*Pierre* und *Puchot* (C. R. 76, 1332).

b) aus Leucin.

$\alpha_D = 1{,}18$ für 1 dm (17 Theilstr. *Ventzke* für 5 dm). *Erlenmeyer* und *Hell* (L. A. 160, 286.)

Valeriansaures Amyl. Rechtsdrehend.

$\alpha_D = 7{,}6$ für 1 dm (44 Theilstr. *Ventzke* für 2 dm). $d = 0{,}869$ bei 15^0. $[\alpha]_D = 8{,}7$. Siedepunkt 186. *Ley* (D. C. G. 1873, 1369).

$\alpha_D = 4{,}3$ für 1 dm (40 Theilstr. *Soleil* für 2 dm) $d = 0{,}874$ bei 0^0. $[\alpha]_D = 4{,}9$. Siedepunkt 190. *Pierre* und *Puchot* (C. R. 76, 1332).

$\alpha_D = 2{,}3$ für 1 dm (33 bis 34 Theilstr. *Ventzke* für 5 dm). *Erlenmeyer* und *Hell* (L. A. 160, 289).

Aus Linksamylalkohol mit dem Drehungswinkel $\alpha_D = 4{,}63$ für 1 dm hat *Le Bel* (Bull. soc. chim. [2] 21, 542) folgende Derivate dargestellt:

Amylchlorid (Siedepunkt 97 bis 99^0). Rechtsdrehend.

$\alpha_D = 1{,}10$ für 1 dm. $d = 0{,}886$ bei 15^0. $[\alpha]_D = 1{,}24$.

Amylbromid (Siedepunkt 117 bis 120^0). Rechtsdrehend.

$\alpha_D = 4{,}60$ für 1 dm. $d = 1{,}225$ bei 15^0. $[\alpha]_D = 3{,}75$.

Amyljodid (Siedepunkt 144 bis 145^0). Rechtsdrehend.

$\alpha_D = 8{,}22$ bis $8{,}33$ für 1 dm. $d = 1{,}54$ bei 15^0. $[\alpha]_D = 5{,}34$ bis $5{,}41$.

Methylamyl und Amylen aus activem Amylalkohol sind inactiv. *Le Bel.*

Von weiteren Derivaten des Amylalkohols und der Valeriansäure sind von *Pierre* und *Puchot* (C. R. 76, 1332) noch die nachstehenden untersucht worden:

		Theilstr. *Soleil* für 2 dm.	α_D für 1 dm.	Specif. Gew. bei 0^0.	$[\alpha]_D$
Amylaldehyd	(Siedep. 92,5)	+ 6	$= 0{,}65^0$	0,8209	+ 0,8
Buttersaures Amyl	(„ 170,3)	8,5	$= 0{,}92$	0,8769	+ 1,05
Valeriansaures Butyl	(„ 173,4)	3	$= 0{,}325$	0,8884	+ 0,4
„ Propyl	(„ 157)	9	$= 0{,}975$	0,8862	+ 1,1
„ Aethyl	(„ 135,5)	12,5	$= 1{,}35$	0,8860	+ 1,5
„ Methyl	(„ 117,5)	8,5	$= 0{,}92$	0,9005	+ 1,0

Für die Stabilität der activen Amylgruppe sprechen Versuche von *Wurtz* (L. A. 105, 295), welcher Jodamyl zuerst in Cyanamyl ($\alpha_{roth} = 1{,}59^0$ für 1 dm), dieses in Capronsäure ($\alpha_{roth} = 1{,}22^0$), und die letztere durch Elektrolyse in Diamyl ($\alpha_{roth} = 3{,}20^0$) überführte.

Paramilchsäure. Active Fleischmilchsäure, $C_3H_6O_3$. Rechtsdrehend.

Wie die Untersuchungen von *Wislicenus* (L. A. 167, 302) ergeben haben, ist eine sichere Bestimmung der specifischen Rotation der Paramilchsäure unmöglich, da die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur sich langsam in das Esteranhydrid $C_6H_{10}O_5$ und in Lactid $C_3H_4O_2$ umwandelt, welche beiden letzteren Körper stark linksdrehend sind.

Frisch dargestellte Präparate zeigten in wässeriger Lösung, deren Concentration durch Titrirung (auf $C_3H_6O_3$ berechnet) ermittelt worden war, folgende specifische Drehung:

c	= 7,38	25,57	39,94 g
$[\alpha]_D$	= + 2,78	1,64	$2{,}63^0$

Beim Stehen der Lösungen nimmt die Rotation allmälig zu. Verdünnt man sodann mit Wasser, so tritt eine plötzliche Abnahme der specifischen Drehung ein, auf welche nach und nach abermals Vermehrung folgt, ohne dass aber der frühere Werth wieder erreicht wird. Beispielsweise gaben zwei Präparate bei gleichen Concentrationen nachstehende Zahlen:

		Präp. I.	Präp. II.
Ursprüngliche Lösung	$c = 21{,}24$.	$[\alpha]_D = + 1{,}41$.	$[\alpha]_D = + 1{,}85$
Nach 1 Monat	„	„ 2,07.	„ 2,26
Nach 2 Monaten	„	„ 2,21.	„ 2,45
Nach 3 Monaten	„	„ 2,66.	„ 2,64
Mit Wasser verdünnt	$c = 15{,}75$	„ 1,99.	„ 2,13
Nach 1 Monat	„	„ 2,29.	„ 2,41

Die langsame Zunahme beruht darauf, dass die in der Flüssigkeit vorhandenen linksdrehenden Anhydridmolecüle $C_6H_{10}O_5$ nach und nach in rechtsdrehende Säuremolecüle $C_3H_6O_3$ übergehen, was sich auch dadurch kund giebt, dass die Lösung nach erfolgter Neutralisation mit

Alkali allmälig wieder sauer wird. Die Abnahme bei Wasserzusatz erklärt *Wislicenus* durch die in stärkerem Maasse erfolgende Bildung eines Hydrates $C_3H_6O_3 + H_2O$, welchem ein geringeres Drehungsvermögen zukommen soll, als der eigentlichen Säure.

Enthält die Milchsäure nur einige Procente der Anhydride, so besitzt die Lösung bereits Linksdrehung. Dieso wird bei alten Präparaten sehr bedeutend; so zeigte ein solches, welches $1^3/_4$ Jahre über Schwefelsäure im Vacuum gestanden hatte und annähernd aus 84 Proc. $C_6H_{10}O_5$ + 16 Proc. $C_3H_4O_2$ zusammengesetzt war, in alkoholischer Lösung bei $c = 19{,}54$ die specifische Rotation $[\alpha]_D = -85{,}9$.

Paramilchsaures Zink, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Linksdrehend.

Die specifische Drehung wässeriger Lösungen scheint bei Abnahme der Concentration sich zu vermehren. *Wislicenus* (L. A. 167, 332) fand folgende Zahlen:

Lösung	Wasserhaltiges Salz		Wasserfreies Salz	
1.	$c = 16{,}05$.	$[\alpha]_D = -6{,}36$.	$c = 13{,}98$.	$[\alpha]_D = -7{,}30$
2.	„ 11,01.	„ 6,36.	„ 9,60.	„ 7,29
3.	„ 7,47.	„ 6,83.	„ 6,51.	„ 7,83
4.	„ 6,13.	„ 7,41.	„ 5,36.	„ 8,49
5.	„ 5,45.	„ 7,34.	„ 4,75.	„ 8,43
6.	„ 5,26.	„ 7,60.	„ 4,58.	„ 8,73

Die Lösungen 1 und 2 waren übersättigt.

Paramilchsaurer Kalk, $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 9H_2O$. Linksdrehend.

Wasserhaltiges Salz. $c = 7{,}23$. $[\alpha]_D = -3{,}87$
Wasserfreies Salz. $c = 5{,}35$. $[\alpha]_D = -5{,}25$ } *Wislicenus.*

§. 115. *Pflanzensäuren.*

Rechtsweinsäure: $C_4H_6O_6$.

Siehe §. 19, S. 44, *Arndtsen*. Die Formeln gelten für $q = 50$ bis 95 Proc.

Ferner §. 22, S. 50, *Krecke*. (Einfluss der Temperatur.)

Wasser. $c = 5$ bis 15. $t = 15$. $[\alpha]_D = +(14{,}90 - 0{,}14\,c)$
„ „ „ „ $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = +(15{,}22 - 0{,}14\,c)$ } *Hesse* (L. A. 176, 129).

Wasser. $c = 0{,}5$ bis 15. $t = 20$. $[\alpha]_D = +(15{,}06 - 0{,}131\,c)$ *Landolt* (D. C. G. 1873, 1073).

Durch Säuren wird die specifische Drehung der Weinsäure erheblich vermindert. *Biot* (Mém. de l'Acad. 16, 229).

Rechtsweinsaure Salze. Lösungen in Wasser.

Die folgenden Bestimmungen (*Landolt*) beziehen sich auf die wasserfreien Salze. Temperatur stets 20°.

K . H	$C_4H_4O_6$	$c =$ 0,615	$[\alpha]_D = +$ 22,61
Na . H	„	4,409	23,95
NH_4 . H	„	1,712	25,65
Li . H	„	7,998	27,43
K_2	„	11,597	28,48
Na_2	„	9,946	30,85
$(NH_4)_2$	„	9,433	34,26
Li_2	„	8,305	35,84
K . Na	„	10,771	29,67
K . NH_4	„	10,515	31,11
Na . NH_4	„	9,690	32,65
Mg	„	8,818	35,86
K . Bo	„	2,744	51,48
„ „	„	5,488	58,35
Na . Bo	„	2,538	55,02
„ „	„	5,075	63,48
„ „	„	10,151	71,47
K . As O	„	0,563	21,13
Na . As O	„	3,358	20,64
K . Sb O	„	7,982	142,76
K . C_2H_5	„	11,079	29,91
$Ba^1/_2$. C_2H_5	„	12,586	25,68

Für Natriumtartrat, $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ fand *Hesse* (L. A. **176**, 122) Wasser. $c = 5$ bis 15. $t = 15$. $[\alpha]_D = 27{,}85 - 0{,}17c$.

Krecke (Arch. Néerl. VII, 1872) hat die specifische Drehung einiger weinsaurer Salze bei Temperaturen zwischen 0° und 100°, sowie für verschiedene Strahlen bestimmt. Für die Concentration $c = 20$ und die Temperatur 25° fand er:

	$[\alpha]_C$	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_E$	$[\alpha]_b$	$[\alpha]_F$
$2(K_2 \cdot C_4H_4O_6) + H_2O$	22,04	26,84	32,95	34,96	39,92
$Na_2 \cdot C_4H_4O_6 + 2H_2O$	20,82	25,79	31,67	32,70	38,49
$(NH_4)_2 \cdot C_4H_4O_6$	31,08	37,09	43,05	45,27	53,76
$K \cdot Na \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$	18,52	22,42	26,49	27,67	32,08
$2(K.SbO.C_4H_4O_6) + H_2O (c = 5)$	111,82	138,66	180,39	187,39	218,74

Die Erhöhung der Temperatur hat bei den drei ersten Salzen fast gar keinen Einfluss, beim Seignettesalz nimmt die specifische Drehung etwas zu, bei Brechweinstein dagegen ab.

Weinsaures Aethyl, $(C_2H_5)_2 . C_4H_4O_6$. Siehe §. 33, S. 73.

Linksweinsäure.

Hierüber liegen folgende Angaben von *Pasteur* (A. C. P. [3] **24**, 442; **28**, 56; **38**, 437) vor, welche sich zum Theil auf den *Biot*'schen rothen Strahl (§. 18, S. 43) beziehen.

Freie Säure. $p = 35{,}7$. $t = 17$. $[\alpha]_r = -8{,}43$. (Für Rechtsweinsäure ist unter den gleichen Verhältnissen $[\alpha]_r = +8{,}53$. *Biot*.)

Linksweinsaures Ammoniak, $[\alpha]_r = -29{,}3$. (Rechtsdrehendes Salz $[\alpha]_r = +29{,}0$.)

Linksweinsaures Natronammoniak, $Na \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6 + 4H_2O$. $[\alpha]_j = -26{,}0$. (Rechtsdrehendes Salz $[\alpha]_j = +26{,}0$.)

Linksbrechweinstein, $[\alpha]_j = -156{,}2$. (Rechtsbrechweinstein $[\alpha]_j = +156{,}2$.)

Linksweinsaurer Kalk in Salzsäure gelöst (20 g Salz auf 63 ebem Säure von 1,08 specif. Gew.) giebt eine merklich nach rechts drehende Flüssigkeit.

Gegen Borsäure verhält sich die Linksweinsäure ganz wie die rechtsdrehende Säure. *Biot* (A. C. P. [3] **28**, 99).

Aepfelsäure: $C_4H_6O_5$. Linksdrehend.

Aus Vogelbeeren. Die schwache Linksdrehung wird durch Verdünnen mit Wasser und ferner durch Temperaturerhöhung vermehrt.

Wasser. $p = 16{,}6$. $[\alpha]_D = -1{,}04$. *Ritthausen* (J. f. prakt. Ch. [2] **5**, 354).

„ $p = 32{,}907$. $t = 10^0$. $[\alpha]_j = -5{,}00$. *Pasteur* (A. C. P. [3] **31**, 81).

Die specifische Drehung verstärkt sich erheblich bei Zusatz von Borsäure. Mineralsäuren sowie organische Säuren wirken dagegen vermindernd und können die Rotation nach rechts überführen.

Aepfelsaure Salze.

Neutrales äpfelsaures Natron, $Na_2 \cdot C_4H_4O_5$.

Wasser. $c = 15{,}976$. $t = 22$. $[\alpha]_D = -7{,}64$. *Landolt.*

Saures äpfelsaures Ammoniak, $NH_4 \cdot C_4H_5O_5$.

Wasser	$c = 6{,}5$. $t = 20$. $[\alpha]_D =$	$-6{,}65$	*Landolt.*
Wasser	$c = 23{,}025$. $t = 20$. $[\alpha]_j =$	$-7{,}22$	*Pasteur* (A. C. P. [3] **31**, 85).
Salpetersäure von 21° Bé.	$p = 26{,}803$. $t = 20$. $[\alpha]_j =$	$+5{,}60$	
„ „ nach Zusatz von Ammoniak linksdrehend.			
Aepfelsaurer Kalk, $Ca \cdot C_4H_4O_5 + 3H_2O$.			
Salzsäure von 9,5° Bé.	$p = 12{,}474$. $t = 22$. $[\alpha]_j =$	$+10{,}88$	
Ammoniak (Gehalt?)	$p = 23{,}506$. $t = 17$. $[\alpha]_j =$	$+4{,}34$	
Aepfelsaures Antimonammoniak, $NH_4 \cdot SbO \cdot C_4H_4O_5$.			
Wasser	$p = 6{,}845$. $t = 17$. $[\alpha]_j =$	$+115{,}47$	

Amide der Aepfelsäure und Weinsäure. *Pasteur* (A. C. P. [3] **38**, 466).

Glutansäure, $C_5H_8O_5$. Linksdrehend.

Wasser. $p = 18{,}81$. $[\alpha]_D = -1{,}98$. *Ritthausen* (J. f. prakt. Ch. [2] **5**, 354).

Glutaminsäure, $C_5H_9NO_4$. Rechtsdrehend.

Verdünnte Salpetersäure. $p = 5{,}45$. $t = 18$. $[\alpha]_D = 34{,}7$. *Ritthausen* (J. f. prakt. Ch. [1] **107**, 238).

Asparaginsäure, $C_4H_7NO_4$. In sauren Lösungen rechtsdrehend, in alkalischen linksdrehend.

Verdünnte Salpetersäure.	$p = 4{,}711$. $t = 20$.	$[\alpha]_D = +25{,}16$	*Ritth.* a)
Salzsäure von 9,5° Bé.	$p = 5{,}094$. $t = 22$.	$[\alpha]_j = +27{,}68$	*Pasteur* b)
Natronlauge mit 4,84 Proc. Na_2O.	$p = 9{,}99$.	$[\alpha]_j = -2{,}22$	
Ammoniak mit 10 Proc. NH_3.	$p = 4{,}02$.	$[\alpha]_j = -11{,}67$	

a) *Ritthausen*, Präparat aus Legumin (J. f. prakt. Ch. [1] **107**, 227).
b) *Pasteur*, Präparat aus Asparagin (A. C. P. [3] **31**, 78).

Asparagin, $C_4H_8N_2O_3$. In sauren Lösungen rechtsdrehend, in alkalischen linksdrehend.

Salpetersäure von 1,1102 spec. Gew. bei 22°.	$p = 11{,}08$.	$t = 22$.	$[\alpha]_j = +35{,}09$.
Salzsäure von 1,0706 spec. Gew. bei 23°.	$p = 11{,}125$.	$t = ?$	$[\alpha]_j = +34{,}40$.
Natronlauge mit 4,84 Proc. Na_2O	$p = 8{,}89$.	$t = 8{,}5$.	$[\alpha]_j = -7{,}50$.
„ „ 4,84 „ „	$p = 17{,}9$.	$t = 22$.	$[\alpha]_j = -7{,}84$.
„ „ 12,69 „ „	$p = 15{,}21$.	$t = 22$.	$[\alpha]_j = -7{,}31$.
Ammoniak (Gehalt ?)	$p = 12{,}72$.	$t = 18$.	$[\alpha]_j = -11{,}18$.

Pasteur (A. C. P. [3] **31**, 75).

Wasser	$p = 1{,}66$.		$[\alpha]_D = -6{,}23$.
Wasser und 10 g NH_3 in 100 cbcm Lösung	$p = 1{,}66$.		$[\alpha]_D = -10{,}68$.
			$[\alpha]_j = -11{,}38$.
„ „ 10 g HCl „ „ „ „	$p = 1{,}66$.		$[\alpha]_D = +37{,}45$.
„ „ 10 g Essigsäure in 100 cbcm Lösung.	$p = 1{,}66$.		Inactiv.

Champion und *Pellet* (C. R. **82**, 819).

Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$. Linksdrehend.

Wasser	$c = 2$ bis 10.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = -43{,}9$.
Alkohol von 80 Vol.-Proc.	$c = 5$		$[\alpha]_D = -39{,}2$.
1 Mol. Chinasäure + 1 Mol. Na_2O + Wasser.	$c = 2$.		$[\alpha]_D = -47{,}0$.

Hesse (L. A. **176**, 124).

§. 116. *Terpene*: $C_{10}H_{16}$.

I. Rechtsdrehendes Terpentinöl, Australen. (Mit dem letzteren Namen sollen die durch Behandlung mit Sodalösung entsäuerten und sodann destillirten Präparate bezeichnet werden.)

a) Von Pinus australis und P. Taëda. Amerikanisches oder sogenanntes englisches Terpentinöl.

$a_j = 13{,}5$ roh; 14,6 rectif. *Luboldt.*
$[\alpha]_j = 18{,}6$ *Guibourt* und *Bouchardat.*
$[\alpha]_D = 14{,}15$ bei 20°. $d = 0{,}9108$. *Landolt* (§. 31, S. 66).

Für verschiedene Strahlen erhielt *Wiedemann* (Pogg. Ann. **82**, 222) folgende Drehungswinkel:

Linie	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*
α	10,9	14,0	18,7	19,6	23,2	32,7

Australen. Im luftleeren Raum bei 100° destillirt. Port. I. $[\alpha]_j = 24{,}3$. Port. II. $[\alpha]_j = 21{,}4$. (Siedepunkt 161°.) *Berthelot* (A. C. P. [3] **40**, 5).

b) Von Pinus sylvestris und P. Abies. Russisches oder sogenanntes deutsches Terpentinöl.

$[\alpha]_j = 14{,}6$ bis $16{,}3$. *Luboldt.*

Australen von P. sylv. $[\alpha]_D = 32{,}4$. $[\alpha]_j = 40{,}3$ bei $t = 24{,}5°$, ($\alpha_D = 27{,}7$, $d = 0{,}8547$. Siedepunkt 155,5 — 156,5). *Flawitzky* (D. C. G. 1878, 1846).

Australen aus schwedischem Holztheer von P. sylv. $[\alpha]_D = 36{,}3$. ($d = 0{,}8631$ bei 16°. Siedepunkt 156,5 bis 157,5.) *Atterberg* (D. C. G. 1877, 1203).

II. **Linksdrehendes Terpentinöl. Terebenthen.** (Entsäuert und destillirt.)

a) Von Pinus Pinaster (P. maritima). Französisches Terpentinöl.

Käufliche Oele: $\alpha_j = -18{,}2$ *Luboldt*; $\alpha_j = -31{,}1$ *Gladstone*. $[\alpha]_j = -35{,}4$ bis $36{,}5$ *Berthelot*; 35,6 *Gladstone*; 36,5 *Gernez*; 40,0 *Biot*; 42,2 *Mayer*; 43,0 *Deville*; 43,4 *Soubeiran* und *Capitaine*; 43,5 *Buignet*.

Für verschiedene Strahlen fand *Wiedemann* (P. A. **82**, 222):

Linie	*B*	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*
$\alpha =$	−21,5	23,4	29,3	36,8	38,3	43,6	55,9

Terebenthen. $[\alpha]_j = 42{,}3$. (Im luftverdünnten Raum zwischen 80 und 100° destillirt. Siedepunkt 161°.) *Berthelot* (A. C. P. [3] **40**, 5). $[\alpha]_D = -37{,}01$ bei 20° ($d = 0{,}8629$ bei 20°. Siedepunkt 161°). *Landolt* (§. 30, S. 62). $[\alpha]_D = -40{,}30$ ($d = 0{,}8685$ bei 10°. Siedepunkt 156°). *Riban* (A. C. P. [5] **6**, 15).

Isoterebenthen. Durch zweistündiges Erhitzen von Terebenthen auf 300° erhalten. $[\alpha]_D = -9{,}45$ ($d = 0{,}8431$ bei 20°. Siedepunkt 175°). *Riban* (A. C. P. [5] **6**, 218).

b) Von Pinus Larix. Venetianisches Terpentinöl.

$\alpha_j = -6{,}0$ *Luboldt*. $[\alpha]_j = -5{,}24$ *Guibourt* und *Bouchardat*.

c) Templinöl. Krummholzöl.

1. Aus den Zapfen von Pinus picea. Roh: $\alpha_j = -85{,}2$. $[\alpha]_j = -98{,}8$. Rectificirt: $\alpha_j = -92{,}5$. $[\alpha]_j = -107{,}6$. *Flückiger, Berthelot* (J. B. 1855, 643).

2. Aus jungen Zweigen von Pinus Pumilio. $[\alpha]_j = -8{,}2$. *Jolly, Buchner* (L. A. **116**, 328).

Die Terpentinöle erleiden an der Luft durch Oxydation eine Verminderung ihrer Rotation (s. §. 30), daher wahrscheinlich die Verschiedenheit der Angaben. Bei der Destillation gehen zuerst die noch unveränderten, stärker drehenden Antheile über.

Ueber die Veränderung der Drehung des Terpentinöls beim Erhitzen über den Siedepunkt siehe §. 16, S. 36.

Betreffs der vielfachen Derivate des Terpentinöls, welche namentlich von *Deville* (A. C. P. [2] **75**, 37) und *Berthelot* (A. C. P. [3] **38**, 38; **39**, 10; **40**, 5) auf ihr optisches Verhalten untersucht wurden, muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. Meist ist bei den festen Körpern die Concentration der Lösungen nicht angegeben. Genauere Angaben liegen bloss vor über:

Linksdrehendes Camphen. Tereeamphen, $C_{10}H_{16}$, aus Terebenthenchlorhydrat durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung oder stearinsaurem Natron erhalten. *Riban* (Bull. soc. chim. **24**, 10) fand für Lösungen in Alkohol mit $q = 62$ bis 90 Proc. Alkohol, und bei der Temperatur 13 bis 14°: $[\alpha]_D = -(53{,}80 - 0{,}03081\,q)$.

§. 117. *Aetherische Oele.*

Die ätherischen Oele des Handels zeigen, da sie stets Gemenge und zwar oft von entgegengesetzt activen Körpern sind, solche Verschiedenheiten in ihrem Drehungsvermögen, dass diese Eigenschaft sich durchaus nicht als Merkmal der Reinheit benutzen lässt und specielle Angaben daher keinen Werth haben.

§. 118. *Harze.*

Euphorbon, $C_{15}H_{24}O$. (Aus Euphorbiumharz.) Rechtsdrehend.

Chloroform. $c = 4$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 18{,}8$. *Hesse* (L. A. **192**, 195).
Aether ($d = 0{,}72$). $c = 4$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 11{,}7$.

Podocarpinsäure, $C_{17}H_{22}O_3$. Rechtsdrehend.

Alkohol. $c = 4$ bis 9. $[\alpha]_D = 136$.
Aether. $c = 4$ „ 7. $[\alpha]_D = 130$.

Natriumsalz, $C_{17}H_{21}NaO_3 + 8\,H_2O$. *Oudemans* (L. A. **166**, 65).

Wasser. $c = 4{,}6$. $[\alpha]_D = 82$.
„ $c = 6{,}4$. $[\alpha]_D = 79$.
„ $c = 13{,}8$. $[\alpha]_D = 73$.
Alkohol v. 93 Proc. $c = 9$. $[\alpha]_D = 86$.

§. 119. *Campherarten.*

Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O$. Rechtsdrehend.

Specifische Rotation in verschiedenen Lösungsmitteln siehe §. 36, S. 79 bis 85. Ferner wurde gefunden:

Alkohol von 80 Vol.-Proc.	$c = 2$	6	10	*Hesse* (L. A. 176, 119).
	$[\alpha]_D = 40{,}9$	39,25	38,65	
Chloroform. $c = 5$.	$[\alpha]_D = 44{,}2$			

Die specifische Drehung in alkoholischen Lösungen ist von *Arndtsen* (A. C. P. [3] 54, 418) für verschiedene Strahlen und wechselnden Gewichtsprocentgehalt an Alkohol (q) bestimmt worden. $t = 22{,}9^0$. Die Formeln gelten für $q = 50$ bis 95.

$$[\alpha]_C = 38{,}549 - 0{,}0852\,q$$
$$[\alpha]_D = 51{,}945 - 0{,}0964\,q$$
$$[\alpha]_E = 74{,}331 - 0{,}1343\,q$$
$$[\alpha]_b = 79{,}348 - 0{,}1451\,q$$
$$[\alpha]_F = 99{,}601 - 0{,}1912\,q$$
$$[\alpha]_c = 149{,}696 - 0{,}2346\,q.$$

Patchoulicampher, $C_{15}H_{26}O$. Linksdrehend.

Geschmolzen. (t über 59^0). $[\alpha]_D = -118$. } *Montgolfier*
Alkohol. $[\alpha]_D = -(124{,}5 + 0{,}21\,c)$. } (Bull. soc. chim. 28, 414).

Camphersäure aus Laurineencampher, $C_{10}H_{16}O_4$. Rechtsdrehend.

Wasser.	$c = 0{,}64$.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 46{,}2$.	
Alkohol v. 98 Gew.-Proc.	$c = 2{,}562$.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 47{,}5$.	
	$c = 19{,}294$.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 47{,}4$.	
Essigsäure v. 50 Gew.-Proc.	$c = 3{,}026$.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 46{,}3$.	
	$c = 6{,}052$.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 46{,}2$.	
	$c = 12{,}100$.	$t = 21{,}5$.	$[\alpha]_D = 46{,}0$.	*Landolt.*

Rechtscamphersaure Salze. Lösungen in Wasser.

$K_2 . C_{10}H_{14}O_4$	$c = 4$ bis 16.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 14{,}39 + 0{,}06\,c$.
$Na_2 . C_{10}H_{14}O_4$	$c = 2$ „ 9.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 16{,}62 + 0{,}06\,c$.
$(NH_4)_2 . C_{10}H_{14}O_4$	$c = 4$ „ 17.	$t = 20$.	$[\alpha]_D = 16{,}98 + 0{,}13\,c$. *Landolt.*

Methylcamphersäure, $CH_3 . C_{10}H_{15}O_4$. Rechtsdrehend.

Alkohol. $p = 14{,}304$. $t = 19{,}3$. $[\alpha]_j = 51{,}4$. *Loir* (A. C. P. [3] 38, 485).

Ueber das Rotationsvermögen der anderen Campherarten, sowie ihrer Derivate liegen keine genügenden Angaben vor.

§. 120. *Alkaloide.*

Coniin, $C_8H_{15}N$. Rechtsdrehend.

$[\alpha]_D = 17{,}9$ ($d = 0{,}873$ bei 15^0. α_D für 1 dm = 15,6). *Schiff* (L. A. 166, 94).
$[\alpha]_D = 10{,}6$ ($d = 0{,}846$ „ $12{,}5^0$). Alkohol vermindert die specifische Drehung, Aether, Benzol und Oel sind ohne Wirkung. *Petit* (D. C. G. 1877, 896).

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$. Linksdrehend. Siehe §. 32, S. 68.

China-Alkaloide.

Ausser den bereits §. 103 und 104 angeführten Beobachtungen liegen noch folgende, fast sämmtlich von *Hesse* herrührende Angaben vor[1]):

(Die von *Hesse* vielfach als Lösungsmittel gebrauchte Alkohol-Chloroformmischung besteht aus 1 Vol. Alkohol von 97 Vol.-Proc. und 2 Vol. Chloroform.)

Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Linksdrehend.

Aether. ($d = 0{,}7296$) $c = 1{,}5$ bis 6. $t = 15$. $[\alpha]_D = -(158{,}7 - 1{,}911\,c)$.
Alkohol v. 97 Vol.-Proc. $c = 1$ „ 10. $t = 15$. $[\alpha]_D = -(145{,}2 - 0{,}657\,c)$.
„ „ 80 „ „ $c = 1$ „ 6. $t = 15$. $[\alpha]_D = -(165{,}81 - 8{,}203\,c + 1{,}0654\,c^2 - 0{,}04644\,c^3)$.
Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -141{,}0$.
„ „ $c = 5$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -140{,}5$. *Hesse* (L. A. **176**, 206).

Chininanhydrid, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Linksdrehend.

Absoluter und wasserhaltiger Alkohol. *Oudemans*, S. 193, 194.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $t = 15$. $c = 1$. $[\alpha]_D = -170{,}5$. $c = 2$. $[\alpha]_D = -169{,}25$.
Chloroform. $t = 15$. $c = 2$. $[\alpha]_D = -116{,}0$. $c = 5$. $[\alpha]_D = -106{,}6$. *Hesse* (L. A. **176**, 208).

Absoluter Alkohol.	$c = 1{,}64$.	$t = 17$.	$[\alpha]_D = -167{,}5$.	*Oudemans* (L. A. **182**, 44).
Benzol.	$c = 0{,}61$.	$t = 17$.	$[\alpha]_D = -136$.	
Toluol.	$c = 0{,}39$.	$t = 17$.	$[\alpha]_D = -127$.	
Chloroform.	$c = 1{,}465$.	$t = 17$.	$[\alpha]_D = -117$.	
„	$c = 0{,}775$.	$t = 17$.	$[\alpha]_D = -126$.	

Chininhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$. Linksdrehend.

Wasser, S. 190, 195. Absoluter Alkohol, S. 195. Salzsäure, S. 190.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1$ bis 10. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(147{,}30 - 1{,}958\,c + 0{,}1039\,c^2 - 0{,}00211\,c^3)$.

Bei Anwendung von wasserhaltigem Alkohol zeigt die specifische Drehung ein Maximum, wenn der Alkoholgehalt 60 Vol.-Proc. beträgt. Für $c = 2$ und $t = 15^0$ ergaben sich folgende Zahlen:

---

[1]) Zahlreiche frühere Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Alkaloide sind ausgeführt worden von *Bouchardat* (Ann. chim. phys. [3] 9, 213), *Bouchardat* und *Boudet* (Journ. de Pharm. et de Chim. [3] **23**, 288), *Buignet* (Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 40, 268), *De Vrij* und *Alluard* (Compt. rend. 59, 201). Die Angaben beziehen sich auf den *Biot*'schen rothen Strahl, sie sind gegenwärtig kaum mehr brauchbar, da die Art des Lösungsmittels meist nicht mit der nöthigen Genauigkeit angegeben ist.

Alkoholgehalt: Vol.-Proc.	97	90	85	80	70
$[\alpha]_D =$	— 143,86	160,75	168,25	174,75	182,27
Alkoholgehalt: Vol.-Proc.	60	50	40	20	0 (Wasser)
$[\alpha]_D =$	— 187,75	187,50	182,82	166,59	138,75

Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -126{,}25$.

Die wasserfreie Verbindung gelöst in Chloroform zeigt bei $c = 0{,}9$ bis 9 und $t = 15^0$: $[\alpha]_D = -(81{,}81 - 23{,}756\,c + 3{,}9556\,c^2 - 0{,}2198\,c^3)$.

Lösungen in salzsäurehaltigem Wasser. Auf 1 Mol. Hydrochlorid ($c = 2$) sind in 100 cbcm Lösung enthalten:

Mol. HCl	0	1	2	4	10	16
$[\alpha]_D =$	— 138,75	223,2	225,7	223,6	213,9	209,5

Rauchende concentrirte Salzsäure. $c = 2$. $[\alpha]_D = -158{,}8$.

Hesse (L. A. **176**, 210).

Dichininsulfat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 8\,H_2O$. Linksdrehend.

Absoluter Alkohol, S. 195. Wasserhaltiger Alkohol, S. 191.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 5. $t = 15$. $[\alpha]_D = -(157{,}5 - 0{,}27\,c)$.

Hesse (L. A. **176**, 213).

Chininsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7\,H_2O$. Linksdrehend.

Wasser, S. 191, 195. Absoluter Alkohol, S. 195.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -134{,}75$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -142{,}75$.
„ „ 60 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -155{,}91$.
Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -138{,}75$.

Hesse (L. A. **176**, 215).

Die specifische Drehung alkoholischer Lösungen nimmt bei $c = 2$ bei steigender Temperatur für 1^0 um 0,65 ab. *Draper* (Sillimans Am. J. [3] **11**, 42).

Chinindisulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2\,H_2SO_4 + 7\,H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 2$ bis 10. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(170{,}3 - 0{,}94\,c)$.
Alkohol von 80 Vol.-Proc. $t = 15^0$. $c = 1$. $[\alpha]_D = -154{,}5$.
„ „ 80 „ „ $t = 13^0$. $c = 3$. $[\alpha]_D = -153{,}3$.

Hesse (L. A. **176**, 217).

Chininoxalat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2H_2O_4 + 6\,H_2O$. Linksdrehend.

Absoluter Alkohol, S. 195.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 3. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(141{,}58 - 0{,}58\,c)$.

Hesse (L. A. **176**, 218).

Cinchonidin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc., S. 191. Absoluter und wasserhaltiger Alkohol, S. 194.

Alkohol von 95 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(113{,}53 - 0{,}426\,c)$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -119{,}5$.
Alkohol-Chloroform $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -108{,}9$.
Chloroform $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -83{,}9$.

Hesse (L. A. **176**, 219).

Absoluter Alkohol $c = 1{,}54$. $t = 17$. $[\alpha]_D = -109{,}6$.
Chloroform $c = 1{,}545$. $t = 17$. $[\alpha]_D = -77{,}3$.
„ $c = 3{,}41$. $t = 17$. $[\alpha]_D = -74{,}0$.

Oudemans (L. A. **182**, 44).

Cinchonidinhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O.HCl + H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. S. 191, 195. Salzsäure. S. 191. Absoluter Alkohol. S. 195.
Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 3$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -108{,}0$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -135{,}25$.
Wasserfreies Salz: Chloroform. $c = 2{,}85$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -24{,}2$.
Hesse (L. A. 176, 220).

Dicinchonidinsulfat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O.H_2SO_4 + 6\,H_2O$. Linksdrehend.

Alkohol, S. 195.
Wasser. $c = 1{,}06$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -106{,}8$.
Salz mit 3 Mol. Wasser: Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -144{,}5$. *Hesse* (L. A. 176, 221).

Cinchonidinsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O.H_2SO_4 + 5\,H_2O$. Linksdrehend.

Wasser, S. 192.
Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -109{,}0$.
Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -101{,}0$.
Hesse (L. A. 176, 222).

Cinchonidinnitrat, S. 195.

Cinchonidinoxalat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O.C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$. Linksdrehend.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 3. $t = 15$. $[\alpha]_D = -98{,}7$. *Hesse* (L. A. 176, 222).

Conchininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2\,H_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc., S. 192. Absoluter und wasserhaltiger Alkohol, S. 194.
Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 232{,}7$.
Alkohol-Chloroform. $t = 15$. $c = 1$. $[\alpha]_D = 244{,}5$. $c = 2$. $[\alpha]_D = 241{,}75$.
Wasserfreies Alkaloid: Chloroform. $c = 1{,}756$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 230{,}35$.
Hesse (L. A. 176, 223).

Absoluter Alkohol. Wasserfreies Alkaloid: $c = 1{,}62$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 255{,}4$.
Benzol. „ „ „ $c = 1{,}62$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 195{,}2$.
Toluol. „ „ „ $c = 1{,}62$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 206{,}6$.
Chloroform. „ „ „ $c = 1{,}62$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 228{,}8$.
Oudemans (L. A. 182, 44).

Conchininhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser, Salzsäure, S. 192, 195. Absoluter Alkohol, S. 195.
Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$ bis 5. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 212{,}0 - 2{,}56\,c$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 230{,}25$.
Saures Salz: $C_{20}H_{24}N_2O_2.2\,HCl + H_2O$. Wasser. $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 250{,}3$. *Hesse* (L. A. 176, 225).

Diconchininsulfat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4 + 2\,H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. Schwefelsäure. Salzsäure, S. 192. Alkohol, S. 195.
Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 218{,}2$.
„ „ 60 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 227{,}0$.
Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 209{,}25$.
Wasserfreies Salz: Chloroform. $c = 3$. $[\alpha]_D = 184{,}2$.
„ „ „ „ $c = 5$. $[\alpha]_D = 180{,}1$.
Hesse (L. A. 176, 226).

Conchininsulfat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 4H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. Schwefelsäure, S. 192.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 183$. *Hesse* (L. A. **176**, 227).

Conchiniunitrat, S. 195.

Conchininoxalat, $2C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_2H_2O_4 + H_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 3. $t = 15$. $[\alpha]_D = 189{,}0 - 2{,}18\,c$.
Hesse (L. A. **176**, 227).

Cinchonin, $C_{30}H_{24}N_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc., S. 192.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 5. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 238{,}8 - 1{,}46\,c$.
Hesse (L. A. **176**, 228).

Absoluter Alkohol. $c = 0{,}5$ bis $0{,}75$. $t = 17^0$. $[\alpha]_D = 223{,}3$.
Chloroform. $c = 0{,}455$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 214{,}8$.
„ $c = 0{,}535$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 212{,}3$.
„ $c = 0{,}560$. $t = 17$. $[\alpha]_D = 209{,}6$.
Oudemans (L. A. **182**, 44).

Cinchoninhydrochlorid, $C_{20}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. Salzsäure, S. 193.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1$ bis 10. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 179{,}81 - 6{,}314\,c + 0{,}8406\,c^2 - 0{,}0371\,c^3$.

Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 188{,}9$.

„ „ 60 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 195{,}5$.

Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 152{,}0$. *Hesse* (L. A. **176**, 230).

Dicinchoninsulfat, $2C_{20}H_{24}N_2O . H_2SO_4 + 2H_2O$. Rechtsdrehend.

Wasser. Schwefelsäure, S. 193.

Alkohol v. 97 Vol.-Proc. $c = 3$ bis 10. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 193{,}29 - 0{,}374\,c$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 202{,}95$.
„ „ 60 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 204{,}14$.
Alkohol-Chloroform $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 185{,}25$.
Hesse (L. A. **176**, 231).

Cinchoninoxalat, $2C_{20}H_{24}N_2O . C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 3. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 165{,}46 - 0{,}763\,c$.
Hesse (L. A. **176**, 232).

Ueber die Veränderungen, welche die specifische Rotation von Chinin, Conchinin, Cinchonin und Cinchonidin bei Gegenwart wechselnder Mengen von Salzsäure, Salpetersäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure erleidet, hat *Oudemans* (L. A. **182**, 51) Untersuchungen angestellt.

Cinchotenin, $C_{18}H_{20}N_2O_3 + 3H_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 115{,}5$.

1 Mol. Substanz + 2 Mol. H_2SO_4 + Wasser. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 175{,}5$.
Hesse (L. A. **176**, 233).

Chinicin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Rechtsdrehend.

Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 44{,}1$. *Hesse* (L. A. **178**, 260).

Chinicinoxalat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2\,.\,C_2H_2O_4 + 9\,H_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol-Chloroform. $c = 1$ bis 3. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 20{,}68 - 1{,}14\,c$.
Wasser. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 9{,}54$.
1 Mol. Salz + 2 Mol. H_2SO_4 + Wasser. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 15{,}54$.
Hesse (L. A. **178**, 261).

Cinchonicin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 95 Vol.-Proc. $c = 1$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 48$.
Chloroform. $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = 46{,}5$.
Hesse (L. A. **178**, 262).

Cinchonicinoxalat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O\,.\,C_2H_2O_4 + 3\,H_2O$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc.	$c = 2$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = 23{,}5$.	*Hesse* (L. A. **178**, 263).
Alkohol-Chloroform.	$c = 1$ bis 3.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = 23{,}1$.	
Wasser.	$c = 2$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = 22{,}6$.	
Wasser + 2 Mol. H_2SO_4.	$c = 2$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = 25{,}75$.	

Chinamin, $C_{20}H_{26}N_2O_2$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 96 (?) Vol.-Proc. $c = 0{,}8378$. $[\alpha]_D = 106{,}8$. *Hesse* (L. A. **166**, 272).

Paytin, $C_{21}H_{24}N_2O_2$. Linksdrehend.

Alkohol von 96 (?) Vol.-Proc. $c = 0{,}4542$, $[\alpha]_D = -49{,}5$. *Hesse* (L. A. **166**, 272).

Conchinamin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1{,}8$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 200$.
Hesse (D. C. G. 1877, 2158).

Geissospermin, $C_{19}H_{24}N_2O_2$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1{,}5$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -93{,}4$.
Hesse (D. C. G. 1877, 2164).

Homocinchonidin, $C_{19}H_{22}N_2O$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -109{,}3$.
Hesse (D. C. G. 1877, 2156).

Cusconin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 2\,H_2O$. Linksdrehend.

Aether ($d = 0{,}72$).	$c = 1$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = -27{,}1$.	*Hesse* (L. A. **185**, 303).
" "	$c = 2$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = -26{,}8$.	
Alkohol von 97 Vol.-Proc.	$c = 2$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = -54{,}3$.	
Wasser + 3 Mol. HCl.	$c = 0{,}5$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = -71{,}8$.	

Aricin, $C_{33}H_{26}N_2O_4$. Linksdrehend.

Aether ($d = 0{,}72$). $c = 1$ bis 2,5. $t = 15$. $[\alpha]_D = -94{,}7$.
Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -54{,}1$.
Hesse (L. A. **185**, 313).

In salzsaurer Lösung keine Ablenkung.

Opium-Alkaloide.

Morphinhydrat, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Linksdrehend.

Lösungen in verdünnter Natronlauge. *Hesse* (L. A. **176**, 190).

1 Mol. Alkaloid + 1 Mol. Na_2O. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -67{,}5$.
1 „ „ + 5 „ „ „ $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -70{,}2$.
1 „ „ + 2 „ „ „ $c = 5$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -71{,}0$.

Morphinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 1$ bis 4. $t = 15$. $[\alpha]_D = -(100{,}67 - 1{,}14\,c)$.
Wasser + 10 Mol. HCl. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -94{,}3$. *Hesse* (L. A. **176**, 190).

Morphinsulfat, $2C_{17}H_{19}NO_3.H_2SO_4 + 5H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 1$ bis 4. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(100{,}47 - 0{,}96\,c)$.
Hesse (L. A. **176**, 190).

Morphinacetat, $C_{17}H_{19}NO_3.C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Linksdrehend.

Absoluter Alkohol. $c = 1{,}2$. $[\alpha]_D = -100{,}4$.
Alkohol. $d = 0{,}865$. $c = 0{,}97$. $[\alpha]_D = -98{,}9$.
Wasser. $c = 2{,}5$. $[\alpha]_D = -77$.
„ $c = 0{,}996$. $[\alpha]_D = -72$.
Oudemans (L. A. **166**, 77).

Codeïn, $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$ bis 8. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -135{,}8$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -137{,}8$.
Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -111{,}5$.
Hesse (L. A. **176**, 191).

Codeïnhydrochlorid, $C_{18}H_{21}NO_3.HCl + 2H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -108{,}2$.
1 Mol. Salz + 10 Mol. HCl + Wasser. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -105{,}2$.
Alkohol von 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -108$.
Hesse (a. a. O.).

Codeïnsulfat, $2C_{18}H_{21}NO_3.H_2SO_4 + 5H_2O$. Linksdrehend.

Wasser $c = 3$. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -101{,}2$.
„ $c = 3$. $t = 25^0$. $[\alpha]_D = -100{,}9$.
Hesse (a. a. O.).

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 0{,}74$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -185{,}0$.
Alkohol-Chloroform. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -191{,}5$.
Chloroform. $c = 2$ bis 5. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -207{,}35$.
Hesse (L. A. **176**, 192).

Narcotin in Salzsäure gelöst. Rechtsdrehend.

1 Mol. Alkaloid + 2 Mol. HCl + Wasser. $c = 2$. $[\alpha]_D = +47{,}0$.
1 „ „ + 2 „ „ + „ $c = 5$. $[\alpha]_D = +46{,}4$.
1 „ „ + 10 „ „ + „ $c = 2$. $[\alpha]_D = +50{,}0$.
1 „ „ + 2 „ „ + Alkohol v. 80 Vol.-Proc. $c = 2$. $[\alpha]_D = +104{,}5$.
Hesse (L. A. **176**, 193).

Pseudomorphinhydrochlorid, $C_{17}H_{19}NO_4.HCl + H_2O$. Linksdrehend.

1 Mol. Salz ($c = 0{,}8$ bis $1{,}6$) + 1 Mol. HCl + Wasser. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -(114{,}76 - 4{,}96\,c)$.

1 Mol. Salz ($c = 2$) + $5\frac{1}{2}$ Mol. Na_2O + Wasser = 1 Mol. Alkaloid + 5 Mol. Na_2O + 1 Mol. NaCl } $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -198{,}9$.

Hesse (L. A. **176**, 195).

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc.	$c = 2$.	$t = 15^0$.	$[\alpha]_D = -218{,}6$.	*Hesse* (L. A. **176**, 196).
„ „ 97 „ „	$c = 2$.	$t = 25$.	$[\alpha]_D = -215{,}5$.	
„ „ 97 „ „	$c = 1$.	$t = 22{,}5$.	$[\alpha]_D = -216{,}4$.	
Chloroform.	$c = 5$.	$t = 22{,}5$.	$[\alpha]_D = -229{,}5$.	

Thebaïnhydrochlorid, $C_{19}H_{21}NO_3 . HCl + H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 2$ bis 4. $t = 15^0$. $[\alpha]_D = -(168{,}32 - 2{,}33\,c)$.

„ $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -163{,}25$.

1 Mol. Salz + 10 Mol. HCl + Wasser. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -158{,}6$.

Hesse (L. A. **176**, 197).

Papaverin, $C_{21}H_{21}NO_4$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -4{,}0$. } *Hesse* (L. A. **176**, 198).
Chloroform. $c = 5$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -5{,}7$. }

Hydrochlorid inactiv.

Laudanin, $C_{20}H_{25}NO_4$. Linksdrehend.

Chloroform. $c = 2$. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -13{,}5$.

1 Mol. Alkaloid ($c = 1$) + 2 Mol. Na_2O + Wasser. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -11{,}4$.

Hydrochlorid inactiv. *Hesse* (L. A. **176**, 201).

Laudanosin, $C_{21}H_{27}NO_4$. Rechtsdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc.	$c = 2{,}79$.	$t = 15$.	$[\alpha]_D = 103{,}2$.
„ „ 97 „ „	$c = 2$.	$t = 22{,}5$.	$[\alpha]_D = 105{,}0$.
Chloroform.	$c = 2$.	$t = 22{,}5$.	$[\alpha]_D = 56{,}0$.

1 Mol. Alkaloid ($c = 2$) + 2 Mol. HCl + Wasser. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = 108{,}4$.

Hesse (L. A. **176**, 202).

Narceïn, Hydrocotarnin, Cryptopin, Mekonin sind inactiv.

Strychnos-Alkaloide.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Linksdrehend.

Alkohol. $d = 0{,}865$.	$c = 0{,}91$.	$[\alpha]_D = -128$.	*Oudemans* (L. A. **166**, 76).
Chloroform.	$c = 4$.	$[\alpha]_D = -130$.	
„	$c = 2{,}25$.	$[\alpha]_D = -137{,}7$.	
„	$c = 1{,}5$.	$[\alpha]_D = -140{,}7$.	
Amylalkohol.	$c = 0{,}53$.	$[\alpha]_D = -235$.	

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Linksdrehend.

Alkohol.	$c = 5{,}4$.	$[\alpha]_D = -85$.	*Oudemans* (L. A. **166**, 69).
Chloroform.	$c = 1{,}9$.	$[\alpha]_D = -127$.	
„	$c = 4{,}9$.	$[\alpha]_D = -119$.	

§. 121. *Nicht classificirte Pflanzenstoffe.*

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$. Linksdrehend.

Alkohol. $c = 2$. $t = 20$. $[\alpha]_j = -230$. *Buignet* (J. d. Pharm. et de chim. [3] 40, 252). Die Substanz zeichnet sich durch eine sehr bedeutende Rotationsdispersion aus.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -174{,}0$.
„ „ 90 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -175{,}4$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -176{,}5$.
Chloroform. $c = 2$ bis 10. $t = 15$. $[\alpha]_D = -171{,}5$.
Hesse (L. A. **176**, 125).

Bichlorsantonin, $C_{15}H_{16}Cl_2O_3$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -23$. *Hesse*, l. c.

Santoninsäure, $C_{15}H_{20}O_4$. Linksdrehend.

Alkohol von 97 Vol.-Proc. $c = 1$ bis 3. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -25{,}8$.
„ „ 80 „ „ $c = 2$ „ 3. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -26{,}5$.
Hesse, l. c.

Santoninsaures Natron, $2C_{15}H_{19}NaO_4 + 7H_2O$. Linksdrehend.

Wasser. $c = 2$ bis 6. $t = 22{,}5$. $[\alpha]_D = -(18{,}70 + 0{,}33\,c)$.

Die Drehung nimmt bei steigender Temperatur ab. Bei 25° ist für $c = 3$ $[\alpha]_D = -20{,}0$ und für $c = 10$. $[\alpha]_D = -21{,}7$. *Hesse*, l. c.

Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$. Linksdrehend.

Alkohol. $p = 3{,}125$. $[\alpha]_j = -28{,}1$. *Bouchardat* und *Boudet* (J. Pharm. Chim. [3] **23**, 288).

Echicerin, $C_{30}H_{48}O_2$. Rechtsdrehend.

Aether. $d = 0{,}73$. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 63{,}75$.
Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 65{,}75$.
Jobst und *Hesse* (L. A. **178**, 49).

Echitin, $C_{32}H_{52}O_2$. Rechtsdrehend.

Aether. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 72{,}7$.
Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 75{,}3$.
Jobst und *Hesse*, l. c.

Echiteïn, $C_{42}H_{70}O$. Rechtsdrehend.

Aether. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 88$.
Chloroform. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 85{,}5$.
Jobst und *Hesse*, l. c.

Echiretin, $C_{35}H_{56}O_2$. Rechtsdrehend.

Aether. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = 54{,}8$. *Jobst* und *Hesse*, l. c.

§. 122. *Gallenstoffe.*

Cholesterin, $C_{26}H_{44}O$ oder $C_{25}H_{42}O$. Linksdrehend.

Aus Gallensteinen. Wasserfreie Substanz.

Aether. $d = 0{,}72$. $c = 2$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -31{,}12$.
Chloroform. $c = 2$ bis 8. $t = 15$. $[\alpha]_D = -(36{,}61 + 0{,}249\,c)$.
Hesse (L. A. 192, 178).

Lindenmeyer (J. f. prakt. Chem. [1] 90, 323) fand für Lösungen von Cholesterin (mit 1 Mol. Wasser?) in Steinöl $c = 10$, und in Aether $c = 7{,}941$ nach der *Broch*'schen Methode übereinstimmend folgende specifische Drehungen:

Linie	*B*	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*
$[\alpha] =$	−20,63	25,54	31,59	39,91	41,92	48,65	62,37.

Phytosterin, $C_{26}H_{44}O$. Linksdrehend.
Aus Calabarbohnen oder Saaterbsen.

Chloroform. $c = 1{,}636$. $t = 15$. $[\alpha]_D = -34{,}2$. *Hesse* (L. A. 192, 177).

Die nachfolgenden Bestimmungen über die specifische Rotation der Gallensäuren sind sämmtlich von *Hoppe-Seyler* (J. f. prakt. Chem. [1] 89, 257) nach der *Broch*'schen Methode unter Anwendung von Sonnenlicht ausgeführt worden.

Glykocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$. Rechtsdrehend.
Aus Rindsgalle. Lösung in Alkohol. $c = 9{,}504$. Die Concentration soll ohne Einfluss sein.

Linie	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*
$[\alpha] =$	+21,6	29,0	37,9	40,0	48,7	56,8.

Glykocholsaures Natron, $C_{26}H_{42}NaNO_6$. Rechtsdrehend.

Alkohol. $c = 20{,}143$. $[\alpha]_D = 25{,}7$. Concentration ohne Einfluss.
Wasser. $c = 24{,}928$. $[\alpha]_D = 20{,}8$. „ „ „

Taurocholsaures Natron, $C_{26}H_{44}NaNSO_7$. Rechtsdrehend.

Alkohol. $c = 9{,}898$. $[\alpha]_D = 24{,}5$. $[\alpha]_F = 39{,}0$. Concentration ohne Einfluss.
Wasser. $c = 8{,}856$. $[\alpha]_D = 21{,}5$. $[\alpha]_F = 34{,}0$. „ „ „

Cholalsäure, wasserfrei, $C_{24}H_{40}O_5$. Rechtsdrehend.

Aus Rindsgalle. Alkohol. $c = 3{,}338$. $[\alpha]_D = 50{,}2$.
„ Hundefaeces. „ $c = 2{,}942$. $[\alpha]_D = 47{,}6$. $[\alpha]_J = 50{,}4$.

Cholalsäure mit Krystallwasser, $C_{24}H_{40}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rechtsdrehend. Aus Rindsgalle oder Hundegalle. Lösung in Alkohol. $c = 2{,}962$ (= 2,659 wasserfreie Substanz).

Linie	*B*	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*	*G*	*H*
Wasserhaltig: $[\alpha] =$	25,3	27,0	30,4	40,1	42,2	47,3	60,8	70,1
Wasserfrei: $[\alpha] =$	28,2	30,1	33,9	44,7	47,0	52,7	67,7	78,0

Fernere Präparate der krystallisirten Verbindung gaben auf wasserfreie Säure berechnet folgende Drehungen:

Alkohol. $c = 4{,}433$ wasserfreie Substanz: $[\alpha]_D = 34{,}8$.
„ $c = 6{,}0695$ „ „ $[\alpha]_D = 35{,}4$.
„ $\begin{cases} c = 2{,}7065 \\ c = 2{,}0298 \\ c = 1{,}8040 \end{cases}$ „ „ $[\alpha]_j = 35{,}2$. $[\alpha]_j = 34{,}5$. $[\alpha]_j = 34{,}2$.

Cholalsaures Kali, $C_{24}H_{39}KO_5$. Rechtsdrehend.
Lösung in Alkohol. $c = 4{,}22$.

Linie	C	D	E	b	F
$[\alpha] =$	23,7	30,8	38,5	40,9	47,5.

Lösung in Wasser. $c = 29{,}775$. $[\alpha]_D = 24{,}9$.
„ „ „ $c = 22{,}332$. $[\alpha]_D = 24{,}1$.
„ „ „ $c = 16{,}749$. $[\alpha]_D = 24{,}6$.
„ „ „ $c = 12{,}562$. $[\alpha]_D = 25{,}9$.
„ „ „ $c = 7{,}000$. $[\alpha]_D = 27{,}5$.
„ „ „ $c = 6{,}004$. $[\alpha]_D = 28{,}2$.

Cholalsaures Natron, $C_{24}H_{39}NaO_5$. Rechtsdrehend.

Alkohol. $c = 2{,}2296$. $[\alpha]_D = 31{,}4$.
Lösung in Wasser. $c = 19{,}049$.

Linie	B	C	D	E	b	F
$[\alpha] =$	19,7	21,0	26,0	33,1	34,0	42,0.

Bei Verminderung der Concentration erhöht sich die specifische Rotation.

Cholalsaures Methyl, $C_{24}H_{39}(CH_3)O_5$. Rechtsdrehend.

Alkohol. $c = 4{,}59$. $[\alpha]_D = 31{,}9$.

Cholalsaures Aethyl, $C_{24}H_{39}(C_2H_5)O_5$. Rechtsdrehend.

Lösung in Alkohol. $c = 18{,}479$.

Linie	B	D	E	b
$[\alpha] =$	25,4	32,4	40,5	42,3.

§. 123. *Leimarten.*

Die Leimarten, namentlich das Chondrin, besitzen ein sehr starkes Linksdrehungsvermögen. — Die nachfolgenden Bestimmungen sind sämmtlich von *de Bary* (Med. chem. Untersuchungen von *Hoppe-Seyler*, 1, 71) ausgeführt worden.

Glutin. Wässerige Lösung.

1. $c = 6{,}12$ $\begin{cases} t = 24 \text{ bis } 25^0. & [\alpha]_D = -130{,}0. \\ t = 35 \text{ „ } 40^0. & [\alpha]_D = -123{,}0. \end{cases}$
2. $c = 3{,}06$ $\begin{cases} t = 24 \text{ bis } 25^0. & [\alpha]_D = -130{,}5. \\ t = 35^0. & [\alpha]_D = -125{,}0. \end{cases}$

Die Drehung der Glutinlösungen nimmt demnach mit steigender Temperatur ab. Die Concentration hat dagegen keinen erheblichen Einfluss.

Die Wirkung von Alkalien und Säuren zeigen folgende Versuche, welche mit der wässerigen Lösung von der Concentration $c = 3{,}06$ angestellt wurden.

1. Lösung mit dem gleichen Volum Ammoniak versetzt $[\alpha]_D = -130{,}5$.
2. „ „ einigen Tropfen Natronlauge „ $[\alpha]_D = -130{,}5$.
3. „ „ dem gleichen Volum Natronlauge „ $[\alpha]_D = -112{,}5$.
4. „ „ dem gleichen Volum Essigsäure „ $[\alpha]_D = -114{,}0$.

Chondrin. Reine wässerige Lösungen von hinreichender Durchsichtigkeit lassen sich nicht darstellen, auf Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge erfolgt aber Klärung. Für eine solche Flüssigkeit mit dem Gehalte $c = 0{,}957$ ergab sich: $[\alpha]_j = -213{,}5$.

Nach dem Versetzen derselben mit dem gleichen Volum Natronlauge war: $[\alpha]_j = -552{,}0$.

Die letztere Flüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt zeigte: $[\alpha]_j = -281{,}0$.

§. 124. *Eiweissstoffe.*

Die Eiweissstoffe zeigen sämmtlich Linksdrehung. — Ueber die specifische Rotation derselben liegen folgende Beobachtungen von *Hoppe-Seyler* (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 737) vor:

Serumalbumin.

Neutrale wässerige Lösung $[\alpha]_D = -56$.
Wässerige Lösung mit Chlornatrium gesättigt $[\alpha]_D = -64$.
Wässerige Lösung nach Zusatz von Essigsäure $[\alpha]_D = -71$.
Wässerige Lösung mit concentrirter Salzsäure bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags versetzt $[\alpha]_D = -78{,}7$.

Kali- und Natronlauge bringen durch Bildung von Alkalialbuminat eine bedeutende Steigerung der Drehung hervor, und zwar schon in kleinen Mengen. Bei längerer Einwirkung der Alkalien, besonders in höherer Temperatur, nimmt die Drehung wieder ab.

Eieralbumin.

Wässerige Lösung. Drehung unabhängig von der Concentration $[\alpha]_D = -35{,}5$.
Wässerige Lösung nach Zusatz von Salzsäure $[\alpha]_D = -37{,}7$.

Caseïn.

Gelöst in Magnesiumsulfatlösung $[\alpha]_D = -80$.
Lösung in verdünnter Salzsäure (4 cbcm rauchender Säure im Liter Wasser) $[\alpha]_D = -87$.
Lösung in möglichst wenig Natronlauge $[\alpha]_D = -76$.

Albuminate (Proteïn von *Mulder*), entstanden durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf die Eiweissstoffe, zeigen stets eine höhere specifische Drehung als die letzteren. Als Maximum wurde beobachtet bei:

Albuminat aus Serumalbumin $[\alpha]_D = -86.$
„ „ ungeronnenem Eieralbumin $[\alpha]_D = -47.$
„ „ coagulirtem Eieralbumin $[\alpha]_D = -58{,}5.$
„ „ Casein. Lösung von Casein in starker Kalilauge. Die Drehung ist veränderlich je nach der Stärke und Menge der Lauge $[\alpha]_D = -91.$

Paralbumin aus Ovarialcysten. In der natürlichen schwach alkalisch reagirenden Lösung geprüft, ergaben mehrere Bestimmungen:

$$[\alpha]_D = -59, -61, -64.$$

Syntonin aus dem Myosin der Muskeln durch Auflösen in sehr verdünnter Salzsäure, oder durch Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Eiweissstoffe (coagulirtes Eieralbumin oder Fibrin) erhalten.

Lösung in sehr verdünnter Salzsäure. Drehung unabhängig von der Concentration $[\alpha]_D = -72.$

Fast genau dieselbe Drehung zeigt die Substanz in schwach alkalischer Lösung. Durch Erhitzen der salzsauren Lösung in einem verschlossenen Gefäss bis gegen 100° tritt Erhöhung der specifischen Rotation ein auf: $[\alpha] = -84{,}8.$

WELLCOME LIBRARY INSTITUTE

Berichtigungen.

Seite 5, Zeile 5 und 6 von oben lies: Hauptschnitte: $b\,b\,m$, $b'\,b'\,n$ statt $b\,b$, $b'\,b'$. Polarisationsebenen: $a\,a\,m$, $a'\,a'\,n$ statt $a\,a$, $a'\,a'$.

Seite 48, Note, Zeile 6 von unten lies: Bigaradenöl statt Bigaradanöl.

Seite 114, Note, Zeile 3 von unten lies: Rue de l'Odéon 21 statt 2.